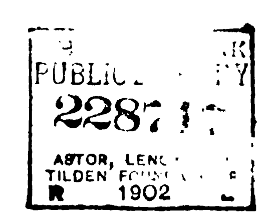


Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1893

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

Für 1893

2

Zweiter Theil

Organische Chemie von „Aromatische Reihe“ bis Schluss, analytische Chemie der anorganischen und organischen Stoffe, Register

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Inhaltsverzeichnifs des zweiten Theiles.

Organische Chemie.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe:



Diamine:

Benzidingruppe:

Phenole mit einem Atom Sauerstoff:

Naphtol, Anthranol:



Alkohole:



Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Santonin:

Phtaleïne und Fluoresceïne:

Säuren mit 5 At. Sauerstoff:

Säuren mit sechs und mehr Atomen Sauerstoff:

Aldehyde:

Chinone:



Seite

Harze:

Glucoside:

Bitterstoffe und indifferente Stoffe:

Farbstoffe unbekannter Constitution:

Gerbstoffe. Pflanzensäuren:

Alkaloide:



Imidazol:

Pyrongruppe:

Pyridingruppe:

Chinolingruppe:



Pyrazine:



Kyanidine:

Diazoverbindungen:



Fermentwirkungen:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Analyse anorganischer Stoffe.

Allgemeines:



Metalloide.

Halogene:

Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Wasser:

Arsen, Antimon, Wismuth, Blei:

Seite

Kohlenstoff:

Silicium:

Zinn:

Metalle.

Alkalien:

Erdalkalien:

Aluminium, Eisen:



Analyse organischer Stoffe.



Seite

Kohlenwasserstoffe:

Jodoform:

Alkohole. Alkoholische Getränke:

Aldehyde, Aceton:

Aliphatische Säuren:

Wollfett:

Milch, Butter:



Cyanverbindungen:

Harn:

Kohlehydrate:



Seite

Aromatische Amine:

Phenole:

Aromatische Säuren:

Aetherische Oele. Balsame. Kautschuk:

Alkaloide. Bitterstoffe:

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

F. Stohmann und Langbein. Hydrirung geschlossener Ringe [1]). — Die Verfasser hatten bei der Untersuchung über die *Hydrirung geschlossener Ringe* schon früher [2]) gefunden, dafs der durch auf einander folgende Anlagerungen von je 2 At. Wasserstoff an den Benzolkern bewirkte Energiezuwachs nicht ein gleichmäfsiger ist, sondern derartig erfolgt, dafs die ersten zwei Wasserstoffatome den gröfsten, die beiden folgenden einen weit geringeren, die dritten einen gleich geringen Energiezuwachs, wie die beiden vorhergehenden, hervorrufen, während das vierte Wasserstoffatompaar, welches durch seine Anlagerung zugleich die Sprengung des Benzolkernes und die Umwandlung desselben in eine offene Kette bewirkt, wieder eine andere Vergröfserung des Energiezuwachses bedingt. Der Betrag der letzteren liegt zwischen dem Werthe der beiden vorher genannten. Bei den hydrirten Terephtalsäuren ergaben sich für den Energiezuwachs der einzelnen Hydrirungsstufen folgende Zahlen: für die erste Stufe, den Uebergang der Phtalsäuren zu den Dihydrophtalsäuren, 68,7 Calorien; für die zweite Stufe, den Uebergang der Dihydrophtalsäuren zu den Tetrahydrophtalsäuren, 45,3 Calorien; für die dritte Stufe, den Uebergang der Tetrahydrophtalsäuren zu den Hexahydrophtalsäuren, 45,3 Calorien und für die vierte Stufe, den

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 447—453. — [2]) Daselbst 43, 1 u. 538; 45, 475; JB. f. 1891, S. 254 ff.; f. 1892, S. 377 ff.

Uebergang von den Hexahydrophtalsäuren zu den Korksäuren, 54,8 Calorien. Durch die Bestimmung der Verbrennungswärmen des Di-, Tetra- und Hexahydrobenzols wurde nun auch der Energiezuwachs für die einzelnen Hydrirungsstufen des Benzols festgestellt. Die gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Verbrennungswärme		Energiezuwachs
	berechnet	gefunden	
Benzol, C_6H_6	779,8 Cal.	779,8 Cal.	> 68,2 Cal.
Dihydrobenzol, C_6H_8 . .	848,5 „	848,0 „	> 44,0 „
Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}	893,8 „	892,0 „	> 41,2 „
Hexahydrobenzol, C_6H_{12}	939,1 „	933,2 „	> 58,0 „
Hexan, C_6H_{14}	993,9 „	991,2 „	

Durch die Uebereinstimmung des Befundes der Verbrennungswärmen der Hydrirungsstufen des Benzols mit der Rechnung ist die allgemeine Gültigkeit des Hydrirungsgesetzes erwiesen. Auf Grund der hier beobachteten thermischen Verhältnisse mufs man zu dem Schlufs kommen, dafs im Benzolkern nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein können. Die Bindungen sind am festesten im intacten Benzolkern, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen und erreichen in den Hexahydroverbindungen wieder einen grofsen Grad von Stabilität, der aber dem des ursprünglichen Kernes nicht gleichkommt. Folgende, unter Zugrundelegung der gefundenen Werthe aufgestellten Gleichungen geben hierfür einen Zahlenausdruck:

$$C_6H_6 + H_2 = C_6H_8 + 0{,}8 \text{ Cal.}$$

$$C_6H_8 + H_2 = C_6H_{10} + 25{,}0 \text{ „}$$

$$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12} + 27{,}8 \text{ „}$$

$$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14} + 11{,}0 \text{ „}$$

Zur Umwandlung des Benzols in Dihydrobenzol ist hiernach fast die Gesammtenergie, welche im Wasserstoffmolekül aufgespeichert ist, erforderlich. Bei der zweiten Hydrirungsstufe enthält das Anfangssystem einen Ueberschufs an Energie, welcher 25,0 Calorien entspricht. Ebenso ist bei der dritten Hydrirungsstufe im Anfangssystem ein Ueberschufs an Energie von 27,8 Calorien vorhanden, während in der vierten Hydrirungsstufe, bei welcher die Sprengung des Benzolkernes erfolgt, der Ueberschufs der Energie des Anfangssystemes nur 11,0 Calorien beträgt. Die Ergebnisse der thermochemischen Untersuchung stehen demnach in vollstem Einklange mit den von v. Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate. *Wt.*

N. Kishner. Ueber die Hydrirung des Benzols[1]. — Kishner erhielt das Hexahydrobenzol durch Reduction von 1 ccm Benzol mit 25 ccm JH-Säure, ohne ungesättigte Nebenproducte zu beobachten. *Mg.*

N. Kishner. Untersuchung einiger Derivate des Succinylobernsteinsäureesters[2]. — Um durch Ueberführung des Succinylobernsteinsäureesters in den Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, die Identität des Hexamethylens mit dem Hexahydrobenzol zu erweisen, versuchte Verfasser Succinylobernsteinsäure durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 225° zu reduciren, erhielt jedoch nur ein zwischen 200 und 220° siedendes Condensationsproduct. Gleichfalls nur Condensationsproducte ergab die gleiche Reduction des Diketohexamethylens. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diketohexamethylen (unter Abkühlung in Chloroformlösung) findet andauernde Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, so dafs aus dem entstehenden Oele nur eine geringe Menge der bei 125,0° schmelzenden, prismatischen Krystalle des Tetrachlorids, $C_6H_8Cl_4$, dagegen hauptsächlich Paradichlorbenzol abgeschieden werden konnte. — Beim Kochen des Natriumderivats des Succinylobernsteinsäureesters mit Chlorkohlensäureester erfolgt Substitution der Natriumatome durch Carbäthoxylgruppen und man erhält die Verbindung $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4$ aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 127°. Beim Kochen der Verbindung mit alkoholischer Natronlösung entsteht ein rosafarbiger Niederschlag des Natriumderivats, das beim Einwirken von Säuren wieder in Succinylobernsteinsäureester übergeht. Wird die Verbindung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung

---

[1] Ber. 26, Ref., 96. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 1893 [I], S. 125—132; Ber. 26. Ref., 590.

behandelt, so findet Bromwasserstoffausscheidung statt und die entstandene Verbindung, $C_6H_2O_2(CO_2C_2H_5)_4$, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Dieselbe ist ein Derivat der Hydrochinondicarbonsäure (Dioxyterephtalsäure) und kann leicht erhalten werden aus dem Natriumderivat des Hydrochinondicarbonsäureesters durch Kochen mit überschüssigem Chlorkohlensäureester. *Hr.*

L. Maquenne. Ueber die Identität des Kohlenwasserstoffs C_7H_{14}, abstammend vom Perseït oder der Harzessenz, mit Heptanaphten [Methylcyclohexan][1]). — Der beim Kochen von *Perseït* mit Jodwasserstoffsäure entstehende Kohlenwasserstoff[2]) C_7H_{12}, der mit dem *Hepten* von Renard[3]) aus der Harzessenz identisch ist und jetzt als *Methylcyclohexen.1* bezeichnet wird, verwandelt sich unter dem Einfluſs von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil in einen gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14}, dessen Identität mit dem von Wreden[4]) und Lossen[5]) untersuchten *Hexahydrotoluol (Methylcyclohexan)* Verfasser in einer anderen Abhandlung[6]) nachgewiesen hat. Es erübrigte noch, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} aus Perseït und Harzöl mit einer von Markownikow gelieferten Probe *Heptanaphten* aus Petroleum zu vergleichen. Sie zeigten alle drei das nämliche Verhalten gegen Brom und Aluminiumchlorid, bezw. Aluminiumbromid[7]). Der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} aus Harzöl siedet bei 94 bis 96°, hat bei 0° das spec. Gew. 0,772, was mit Markownikow's[8]) Angaben über Heptanaphten genügend übereinstimmt. Ferner wurden Ausdehnungscoëfficient, Capillaritätsconstante und Brechungscoëfficienten für beide Präparate sehr nahe gleich groſs gefunden. Verfasser kommt sonach zu dem Schluſs, daſs die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} aus Perseït, Harzessenz, der von Markownikow[9]) aus *Suberonylalkohol* mit Jodwasserstoffsäure erhaltene, ferner das Heptanaphten und das Hexahydrotoluol sämmtlich Methylcyclohexan sind, wovon es keine Isomerie giebt. *O. H.*

Shukowsky. Einige Reactionen des Octonaphtylens und der Octonaphtylalkohol[10]). — Verfasser erhitzt Monochloroctonaphten, $C_8H_{15}Cl$ (Siedep. 167 bis 168°), im geschlossenen Rohre mit 1 Thl.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 129—131. — [2]) JB. f. 1889, S. 708. — [3]) JB. f. 1880, S. 1083. — [4]) JB. f. 1877, S. 371. — [5]) JB. f. 1884, S. 82. — [6]) Ann. chim. phys. [6] 28, 270—288. — [7]) Vgl. Markownikow, Compt. rend. 115, 440. — [8]) J. pr. Chem. [2] 45, 567. — [9]) JB. f. 1890, S. 784; f. 1892, S. 987; Compt. rend. 115, 462. — [10]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, I, 201—205; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 392—393.

Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig 24 Stunden auf 200°, löst das entstandene Product in Wasser und neutralisirt mit Natronlauge. Das *Octonaphtylen*, C_8H_{14} (Siedep. 117 bis 121°), erhielt er durch Fractioniren und Dephlegmiren des zwischen 115 bis 140° übergehenden Antheiles. Um zu einem Kohlenwasserstoff, C_nH_{2n-4}, dem Naphten, zu gelangen, lagert er Brom an und will dann 2HBr abspalten. Er erzielte hierbei jedoch einen sauerstoffhaltigen Körper, als er das Bromid mit Natriumacetat und Eisessig 20 Stunden auf 200° erhitzte. Das bromfreie Product ging zwischen 120 und 270° über, der bei 195 bis 200° übergehende Antheil war der *Essigsäureester des Octonaphtylalkohols*, $C_8H_{15}CO_2CH_3$ (spec. Gew. bei 20° = 0,9106). Der hieraus durch Verseifen mit methylalkoholischem Aetzkali gewonnene Alkohol, $C_8H_{15}OH$, ist eine zähe, farblose Flüssigkeit, die zwischen 182,5 und 184,5° siedet und deren spec. Gew. 0,8700 bei 20° beträgt. *Tr.*

Zubkow[1]) berichtete über eins der α-Dekanaphtene. Er isolirte durch fractionirte Destillation des zwischen 165 und 175° siedenden Antheiles des kaukasischen Erdöles aus demselben das bei 162 bis 164° siedende *α-Dekanaphten* von Markownikow vom spec. Gew. 0,7936 bei 0° und fand, dafs auch die höher siedenden Fractionen (bis zu 172°) aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{20}$ bestehen. Er verwandelte das bei 206 bis 209° siedende Chlorid des α-Dekanaphtens, $C_{10}H_{19}Cl$, durch weiteres Chloriren in die Chloride $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl_3$, und es gelang ihm, durch Erwärmen des Dichlorids, $C_{10}C_{18}Cl_2$, mit Chinolin das *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, herzustellen. Das Monochlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, lieferte beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat, neben Naphtylenen vom Siedep. 159 bis 162°, einen fruchtähnlich riechenden, bei 224 bis 230° siedenden Ester vom spec. Gew. 0,9269 bei 0°, aus welchem bei der Verseifung mit Kalilauge ein bei 215° siedender *Dekanaphtenalkohol* vom spec. Gew. 0,8856 bei 0° gewonnen wurde. *Wt.*

W. Rudewitsch[2]) berichtete über das β-Dekanaphten des kaukasischen Erdöles. In der Absicht, von einem Naphten durch das Bromid zu einem Terpen zu gelangen, stellte er aus dem zwischen 160 und 170° siedenden Antheil des kaukasischen Erdöles, welcher nach Markownikow aus dem β-Dekanaphten bestehen soll, zunächst das Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, dar. Dieses wurde mit Essigsäure und Natriumacetat auf 250° erhitzt und das Reactionsproduct fractionirt. Die bei 167 bis 169° und bei 169 bis 172°

---

[1]) Ber. 26, 815, Ref. — [2]) Daselbst.

siedenden Antheile enthielten das an der Luft sich schnell oxydirende *Dekanaphtylen*, $C_{10}H_{18}$, während aus dem bei 235 bis 240° siedenden Antheil der Essigester eines Dekanaphtenalkohols vom spec. Gew. 0,9323 bei 0° und dem Siedep. 237,5 bis 239,5° erhalten wurde. Durch Verseifen des Esters wurde der *Dekanaphtenalkohol* als dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8932 bei 0° gewonnen. Die Ueberführung des Dekanaphtylens in das Terpen, $C_{10}H_{16}$, gelang weder durch Erwärmen des sich von dem Menthendibromid Berkenheim's [1]) scharf unterscheidenden Naphtylendibromids, $C_{10}H_{18}Br_2$, mit Chinolin, noch durch Erwärmen mit wasserfreiem Kupfersulfat. Jedenfalls ist das Dekanaphten aus dem Erdöl mit dem Menthonaphten Berkenheim's [1]) nicht identisch. *Wt.*

W. Rudevitsch [2]) veröffentlichte eine vorläufige Mittheilung über ein Dekanaphten aus der kaukasischen Naphta. Durch Chloriren des bei 168 bis 170° siedenden Dekanaphtens entstehen zwei Chloride vom Siedep. 213 bis 215° und 215 bis 218°, welche beide von Naphtylchlorid verschieden sind; sie wurden in zwei Naphtylene vom Siedep. 167 bis 168° und 169 bis 172° übergeführt; durch Ueberführung dieser in Dibromide und Erhitzen der Bromide mit Chinolin wurden die Naphtylene regenerirt. Erhitzt man die Dekanaphtylene mit wasserfreiem Kupfersulfat, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welcher bei 173 bis 176° siedet. — Auch der *Essigäther des Dekanaphtylenalkohols* wurde erhalten; dieser Aether siedet bei 237,5 bis 239,5°, während der durch Verseifen des Aethers erhaltene *Alkohol* bei 220 bis 227° siedet. Das oben erwähnte Dekanaphten aus Naphta ist mit Menthonaphten [3]) nicht identisch. *Cr.*

Adolf Baeyer. Ueber die hydrirten Derivate des Benzols [4]). — Adolf Baeyer theilt vorläufig mit, dafs er aus dem Chinit,

OH H
(Sechsring)
H OH

, eine Reihe von Derivaten des hydrirten Benzols dargestellt hat, nämlich einerseits über das Dijodcyklohexan das Cyklohexan oder Hexahydrobenzol selbst, ein petrolartig riechendes, gegen $KMnO_4$ beständiges Oel, andererseits durch Vermittelung des Jodhydrins des Chinits, des Jodcyklohexanols, das Hexahydrophenol oder Cyklohexanol, welches bei 720 mm bei 157 bis 159° siedet, bei ca. 15° schmilzt und wie Fuselöl riecht.

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1042 ff.; Ber. 25, 695. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 188. — [3]) Berkenheim, JB. f. 1892, S. 1042. — [4]) Ber. 26, 229—232.

Es ist als Muttersubstanz des Menthols zu betrachten. Das Cyklohexanol, aus Jodcyklohexanol durch JH-Abspaltung erhalten, harrt der Untersuchung. Das Cyklohexanol läfst sich über das Bromcyklohexan (Siedep. 162 bis 163° bei 714 mm) in das Cyklohexen oder Tetrahydrobenzol überführen, eine bei 82° siedende, lauchartig wie Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, charakterisirt durch ein Dibromid, ein bei 152 bis 153° schmelzendes Nitrosochlorid etc. Das schon früher aus 1,4-Dibromcyklohexan durch Abspaltung von 2 HBr erhaltene Dihydrobenzol ist nicht constitutionell aufgeklärt, besitzt jedoch wahrscheinlich die Constitution:



Mg.

Adolf Baeyer. Synthese des Dihydrocymols[1]). — Verfasser stellte aus dem Succinilobernsteinester durch Einwirkung von Halogenalkylen das Diäthylderivat dar (Siedep. 215° bei 15 mm, Schmelzpunkt der Transverbindung 55 bis 66°), Di-n'-propylsuccinilobernsteinsäureester (Siedep. 217 bis 218° bei 15 mm, Schmelzpunkt der Transverbindung 86 bis 87°), Diisopropylsuccinilobernsteinester (Siedep. 215 bis 220° bei 15 mm, Schmelzpunkt der Transverbindung 116 bis 117°), deren Cisverbindungen Oele darstellen. Als Beispiel der hieraus durch Verseifung erhältlichen Ketone diene das 1,4-Diäthyl-2,5-cyklohexandion (Schmelzpunkt der Transverbindung 49 bis 50°, der Cisverbindung 12°), die hieraus durch Reduction erhaltenen Chinite liefern Dibromide, welche in Abkömmlinge des Dihydrobenzols übergehen können, z. B. Dihydrodiäthylbenzol (Siedep. 180 bis 185°), von terpenartigem Geruch. Wird der Natriumsuccinilobernsteinester mit freiem Succinilobernsteinester und Jodalkylen erhitzt, so erhält man die Monoalkylsuccinilobernsteinester, welche sich zum Unterschied von den Dialkylderivaten in Alkali lösen. Der Siedepunkt des Methylderivats liegt bei 181 bis 182°, das n-Propyl- und Isopropylderivat siedet bei 200° ca. unter 15 mm. Aus diesen Monoäthern lassen sich, durch weitere Alkylirung gemischte, alkylirte Succinilobernsteinester darstellen, z. B. der Methyl-n-propylsuccinilobernsteinester (Siedep. 195 bis 200° bei 15 mm), und schliefslich der Methylisopropylsuccinilobernsteinester, welcher bei 195 bis 200° bei 15 mm siedet. Das hieraus auf bekanntem Wege erhaltene Dihydrocymol siedete (etwas feucht) bei 174° corr., riecht schwach terpentinartig und ist als erstes synthetisches Terpen von grofsem Interesse; es

[1]) Ber. 26, 232—234.

ist wahrscheinlich weder mit dem Terpinen, mit dem es Aehnlichkeit hat, noch mit einem anderen Terpen identisch. *Mg.*

P. Genvresse[1]) wies in einer Notiz über die Synthesen mittelst Aluminiumchlorid darauf hin, dafs man bei der Einwirkung von normalem Propylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Gemisch von *zwei normalen und zwei Isopropyltoluolen*, und ebenso bei der Einwirkung von normalem Propylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Gemisch von *normalem* und *Isopropylbenzol* erhält. Danach erhält man also bei den Synthesen mit Aluminiumchlorid zugleich die normale und die Isoverbindung, und es erscheint als wahrscheinlich, dafs die Bildung der normalen Verbindung durch Anwendung einer relativ geringen Menge von Aluminiumchlorid begünstigt wird, indem hier die Umwandlung in die Isoverbindung sich weniger rasch vollzieht. *Wt.*

Heinr. Biltz. Ueber die Aluminiumchloridsynthese[2]). — Verfasser weist darauf hin, dafs in einzelnen Fällen die Ausbeuten bei Synthesen mit $AlCl_3$ sehr erheblich von einander abweichen, je nachdem das käufliche oder das reine, aus Aluminiummetall und Salzsäure hergestellte Aluminiumchlorid verwendet wird. So erhielt Verfasser bei der Darstellung von Tetraphenyläthan aus 7,5 g Stilbendibromid und Benzol mit Hülfe des *reinen* Aluminiumchlorids nur 0,2 bis 1,1 g dieser Verbindung statt etwa 7 g. Es empfiehlt sich daher, bei neuen Synthesen mittelst Aluminiumchlorid die Versuche sowohl mit reinem als auch mit käuflichem oder einem durch mehrstündiges Liegen an der Luft geschwächten Präparat anzustellen. Mit Vortheil läfst sich dagegen das reine Aluminiumchlorid bei der Darstellung des Triphenylmethans verwenden. In ein Gemenge von 200 g $CHCl_3$ und 1000 g C_6H_6 werden 100 g $AlCl_3$ in etwa acht Portionen während 30 bis 40 Minuten eingetragen. Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht in üblicher Weise. Bei einer Vermehrung der Aluminiumchloridmenge wurde die Ausbeute nicht besser, bei einer Verminderung dagegen geringer, besonders dann, wenn nach dem Eintragen des $AlCl_3$ noch länger als eine Stunde erwärmt wurde. *K.*

A. Brochet u. P. le Boulenger[3]) berichteten über die Condensation von Alkoholen der Fettreihe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie erhielten durch drei- bis vierstündiges Erhitzen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 508; Compt. rend. **116**, 1065. — [2]) Ber. **26**, 1960—1962. — [3]) Compt. rend. **117**, 235.

von concentrirter Schwefelsäure (2 Thle.) mit Alkohol (1 Thl.) und krystallisirbarem Benzol (1/2 Thl.) im geschlossenen Rohre auf 175 bis 200° ein Gemisch von *Monoäthylbenzol* vom Siedep. 137° und von *Hexaäthylbenzol*, $C_6(C_2H_5)_6$, welches in langen, bei 123° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auf gleiche Weise wurde durch Erhitzen von Normalpropylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und Benzol im geschlossenen Rohre *Monopropylbenzol* und *Hexapropylbenzol*, $C_6(C_3H_7)_6$, erhalten, wovon das letztere feine, centimeterlange, bei 118° schmelzende, in Aether und Benzol sehr leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche Nadeln bildet. Daneben erhält man noch aus dem Reactionsproduct eine zwischen 210 und 240° siedende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich aus einem Gemisch von Di- und Tripropylbenzol besteht. Unter Anwendung von Isobutylalkohol wurde ein bei 167 bis 168° siedendes *Butylbenzol* und ein zwischen 230 und 240° siedendes *Dibutylbenzol* gewonnen. Die Reaction scheint hier bei niedrigerer Temperatur vor sich zu gehen wie beim Aethylalkohol. Ein krystallisirtes Product wurde hier nicht gebildet. *Wt.*

A. Brochet[1]) berichtete über eine Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen. Er erhielt durch Einwirkung von normalem α-Hexylen auf Benzol bei Gegenwart von Schwefelsäure[2]) *Hexylbenzol*, $C_6H_5-C_6H_{13}$, als eine farblose, bewegliche, unter 760 mm Druck bei 208° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,869. Dasselbe verbindet sich in der Kälte unter Bromwasserstoffentwickelung mit Brom und giebt mit rauchender Schwefelsäure ein Sulfonderivat, dessen Baryumsalz der Formel $8(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba.2H_2O$ entspricht. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol in der Wärme viel leichter löslich als in der Kälte und krystallisirt in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das Calciumsalz zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Das Hexylbenzol reducirt Kaliumpermanganat in der Kälte langsam, in der Wärme schneller, und scheint hierbei die Zerstörung des Moleküls eine vollständige zu sein, da dabei nur eine geringe Menge Oxalsäure erhalten wird. Beim Behandeln des Hexylbenzols mit verdünnter Salpetersäure erhält man Benzoësäure. Hiernach ist das Hexylbenzol als ein Methylbutyltoluol oder Methylbutylphenylmethan aufzufassen. Toluol verhält sich gegen Hexylen ebenso wie Benzol, und ist die hier beschriebene Synthese für die Aethylenkohlenwasserstoffe eine allgemeine. Bei Anwendung von Amylen an Stelle des normalen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 687; Compt. rend. 117, 115. — [2]) Siehe G. Kraemer und A. Spilker, JB. f. 1890, S. 861 ff.

Hexylens sind die Ausbeuten nicht so gut wie bei jenem. Chlorzink, an Stelle von Schwefelsäure, wirkt auf ein Gemisch von Benzol und Amylen oder Hexylen nicht ein. *Wt.*

Die von R. J. Friswell [1]) vorgeschlagene *Methode zur Reinigung von Toluol, Benzol* etc. besteht darin, dafs das rohe Toluol, welches zwischen 110 und 130° siedet, vier Stunden lang mit einem Zehntel seines Volumens an Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,803 stark geschüttelt, nach einigem Stehen von der Säure abgezogen und mit Natronlauge gewaschen wird, um jede Spur von Säure zu entfernen. Das so behandelte Toluol wird dann rectificirt und der hierbei sich ergebende Rückstand besteht zum Theil aus polymeren Verbindungen, deren Siedepunkt zwischen 260 und 285° liegt. Die Säure setzt beim Verdünnen mit Wasser ein tiefgrünes Oel ab, welches erst auf diese Weise entfernt werden mufs, wenn man die Säure wiedergewinnen will. Destillirt man die Säure direct, ohne dieses grüne Oel durch Verdünnen mit Wasser entfernt zu haben, so entwickelt sie grofse Mengen schwefliger Säure und wird durch Abscheidung von Kohle fast fest. *Wt.*

A. Toehl u. O. Eberhard. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe [2]). — Sie erhielten durch Erhitzen molekularer Mengen von *Benzol* und Sulfurylchlorid auf 160 bis 170° Monochlorbenzol, dagegen beim Erhitzen von Benzol (30 g) mit Sulfurylchlorid (52 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Benzol und Monochlorbenzol Benzolsulfamid vom Schmelzp. 149 bis 150° und Sulfobenzid vom Schmelzp. 125°. Beim Erhitzen von *Toluol* mit Sulfurylchlorid auf 160° wird Benzoylchlorid, Mono- und Dichlortoluol gebildet, geschieht die Erhitzung im Sonnenlichte, entsteht Benzalchlorid, geschieht sie bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, erhält man neben wenig p-Chlortoluol p-Toluolsulfochlorid und bei 157 bis 158° schmelzendes p-Ditolylsulfon. *m-Xylol* wird durch Kochen mit Sulfurylchlorid im Sonnenlichte wesentlich in der Seitenkette, im zerstreuten Tageslichte hauptsächlich im Kern chlorirt unter Bildung von Monochlor-m-xylol, dagegen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in das Sulfochlorid übergeführt, welches das bei 137° schmelzende Amid giebt. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *p-Xylol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Chlor-p-xylol, p-Xylolsulfochlorid, dessen Amid bei 147 bei 148° schmilzt, und p-Xylolsulfon, letzteres in nadelförmigen, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer, in Wasser nicht löslichen

---

[1]) Chem. News **68**, 27. — [2]) Ber. **26**, 2940.



Krystallen. Beim vierstündigen Erhitzen von *Mesitylen* (10 g) mit Sulfurylchlorid (13 g) auf 150° wird Monochlormesitylen, dagegen beim fünfstündigen Erhitzen von Mesitylen (3 g) mit Sulfurylchlorid (11 g) auf 150° Trichlormesitylen und beim Erhitzen von Mesitylen mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid Mesitylensulfochlorid erhalten. *Pseudocumol* giebt bei der Behandlung mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nadelförmige Krystalle des bei 179 bis 180° schmelzenden Pseudocumolsulfamids und daneben festes und flüssiges Chlorpseudocumol. *Durol* wird beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur in Mono- und Dichlordurol übergeführt. *Prehnitol* liefert in gleicher Weise nur das bei 195° schmelzende Dichlorprehnitol, und *Pentamethylbenzol* das bei 155° schmelzende Chlorpentamethylbenzol. *Monoäthylbenzol* wird durch Sulfurylchlorid unter Zusatz von Aluminiumchlorid in p-Chloräthylbenzol, p-Aethylbenzolsulfochlorid und *Aethylbenzolsulfon* übergeführt, welches aus Alkohol in durchsichtigen, sechsseitigen, bei 102° schmelzenden, in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwerer, in Petroläther fast nicht löslichen Blättern krystallisirt. *Isopropylbenzol* verhält sich in gleicher Weise. Es entsteht hier p-Chlorisopropylbenzol, das bei 107° schmelzende Sulfamid und das farblose, sechsseitige, bei 109 bis 110° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer lösliche Blätter bildende *Isopropylbenzolsulfon*. *Cymol* wird bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid verharzt. *Naphtalin* liefert beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid neben geringen Mengen des α-Sulfochlorids der Hauptsache nach α-Chlornaphtalin vom Siedep. 250 bis 252°. *Wt.*

Philipp Schad. Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten [1]). — II. Die Constitution der *β-Dinitrodiphensäure*, welche man neben der α- oder *p*-Dinitrodiphensäure beim Nitriren von Phenanthrenchinon erhält [2]), ist noch nicht festgestellt. Falls die beiden Nitrogruppen Diorthostellung einnehmen, war zu erwarten, daſs die durch Reduction entstehende *β-Diamidodiphensäure* die Orthocondensationen des o-Diamidodiphenyls zeige. Die Versuche waren resultatlos. Das Dichlorhydrat der Diamidosäure dissociirt beim Erhitzen für sich oder in Wasser. Die Säure selbst und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen. Condensationsmittel, wie Acetylchlorid, Phosphorchloride, concentrirte Schwefelsäure, bleiben wirkungslos. III. Die *o-Oxy-*

[1]) Ber. 26, 219—224. — [2]) Ann. Chem. 203, 108.

phenylglyoxylsäure, $C_6H_4[1]OH[2]COCOOH$, sollte ein dem Isatin entsprechendes Lacton liefern. Jedoch versagten die üblichen Condensationsmittel, wie Acetylchlorid, Phosphorchlorid, concentrirte Schwefelsäure; beim trockenen Erhitzen entsteht Kohlenoxyd und Salicylsäure, bezw. Phenol und Kohlendioxyd. Der Annahme einer lactonartigen Structur für die o-Oxyphenylglyoxylsäure selbst wird durch Darstellung eines Hydrazons der Formel $(OH)C_6H_4C(NNHC_6H_5)COOH$ begegnet. Bei dem Versuch, das gewünschte Lacton aus Natriumphenolat und Chloroxaläther zu bereiten, wurde nur Diphenyloxalat erhalten. IV. *β-Ketohydrinden*, Schmelzp. 58°, entsteht mit geringer Ausbeute bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der o-Phenylendiessigsäure:

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2COO}{CH_2COO}}{>}Ca \longrightarrow C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}}{>}CO\ (+\ CO_3Ca).$$

Es liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein Hydrazon, $C_6H_4(CH_2)_2C:NNHC_6H_5$, Schmelzp. 120°, mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung ein Oxim, $C_6H_4(CH_2)_2C:NOH$, Schmelzp. 152°, unter Zersetzung. Es wurde ferner vergeblich versucht, α,β-Diketohydrinden aus o-Phenylenessigglycolsäure zu gewinnen, deren Lacton,

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—COOH}{CH_2—CO—O}}\ ,$$

Schmelzp. 140°, beim Bromiren der o-Phenylendiessigsäure nach der Volhard'schen Methode und Zersetzen des Bromproductes mit Wasser entsteht. Die Lactonsäure verkohlt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160°. *Schr.*

Ed. Donath. Ueber die Gewinnung des Benzols bei der Verkokung der Steinkohlen[1]). — Obwohl der Leuchtgastheer Benzol enthält, ist das Leuchtgas nicht mit Benzoldampf gesättigt, sondern enthält bei 15° nur ein Viertel der zur Sättigung erforderlichen Menge. Aus Koksofengasen, die nur zur Heizung dienen sollen, läfst sich besser Benzol gewinnen, z. B. nach dem „Absorptionsverfahren", bei welchem Benzol und ähnliche Körper durch Anthracenöl aufgenommen werden. Die Absorption erfolgt in Colonnen, ähnlich wie die des Ammoniaks bei der Ammoniaksodafabrikation. *Mt.*

Chr. Heinzerling[2]) (D. R.-P. Nr. 66644) beschrieb ein Ver-

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **41**, 637—641 u. 649—653; Chem. Centr. **65**, I, 310—311. — [2]) Ber. **26**, Ref., 298.



fahren zur Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschieferdestillation resultirenden Gasen. Die Gase werden comprimirt und in stark abgekühlte Lösungen von Kochsalz, Chlorcalcium oder ähnlichen Salzen geleitet; Benzol scheidet sich dabei als schmalzartiger Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die sich wieder ausdehnenden Gase werden zur Kühlung der Salzlösungen und zur Arbeitsleistung bei der Compression der Gase benutzt. Man kann auch ohne Salzlösungen arbeiten, indem das Benzol sich durch Ausdehnung der comprimirten, abgekühlten Gase ausscheidet, während durch diese Expansion neue Gasmengen abgekühlt werden. *Cr.*

Ad. Claus. Ueber die Constitution des Benzols [1]). — Verfasser wendet sich zunächst gegen v. Baeyer. Dieser nimmt bekanntlich die Diagonalformel mit centralen Bindungen für das Benzol an mit der Beschränkung, dafs Paraverbindungen nur so lange existirend anzunehmen seien, als der Benzolkern intact bleibt, dafs also die Sprengung einer einzigen Paraverbindung den Uebergang der beiden anderen Centralbindungen in doppelte Bindung zur Folge hätte. v. Baeyer nimmt ferner, da die Centralformel nicht für alle Derivate des intacten Benzolkernes, z. B. für das Phloroglucin, pafst, an, dafs das letztere ein Abkömmling des Kekulé'schen Benzols mit drei doppelten Bindungen sei und dafs der Benzolkern in zwei Zuständen, die tautomer seien, in dem Sinne, dafs jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukomme, anzunehmen sei. Verfasser weist darauf hin, dafs die v. Baeyer angenommene Doppelconstitution des Benzols in dem von ihm entwickelten Begriff der Centralbindung zum deutlichen Ausdruck gebracht wird. Verfasser wendet sich dann weiter gegen den Schlufs, den Stohmann aus den thermochemischen Beziehungen der hydrirten Benzolderivate zieht, nämlich, dafs im Benzolkern auf Grund der thermischen Verhältnisse nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein können, und weist darauf hin, dafs die centrale Benzolbindung allein die Energieverhältnisse der durch Addition gebildeten Abkömmlinge des Benzols zum directen Ausdruck bringt. Zum Schlufs wendet er sich noch gegen die von W. Markwald ausgesprochene Ansicht über die Kekulé'sche Benzolformel. Er führt an, dafs, wenn man die zwei von Markwald dargestellten Oscillationsphasen des Benzols:

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 576—595.

1 6 2 5 3 4 und 1 6 2 5 3 4

in einem Formelbilde graphisch ausdrücken will, sich entweder die Diagonalformel oder die centrische Formel v. Baeyer's ergeben mufs. Hinsichtlich der Einzelheiten der vom Verfasser gegen die Annahme Markwald's gemachten Ausführungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. In einer Nachschrift schliefslich erwähnt Verfasser, dafs die Theorie der centralen Bindungen im Benzol auch in Lehrbüchern der organischen Chemie (Krafft) Eingang gefunden hat und wendet sich gegen die Auffassung in dem Lehrbuche von Bernthsen, wonach die centrale oder Diagonalformel zugleich unter dem Namen Körner angeführt ist.

Tr.

P. Genvresse[1]) berichtete über einige vom Benzol abgeleitete Kohlenwasserstoffe. Er erhielt das *Propylbenzol*, $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$, durch Behandeln äquimolekularer Mengen von Monobrombenzol und Propylbromid in ätherischer Lösung mit Natrium und bestimmte seine Verbrennungswärme zu 1248,6 cal. Er wies nach, dafs das gemäfs den Angaben von G. Errera[2]) bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Propylbenzol entstehende Monochlorpropylbenzol, welches bei 208 bis 210° siedet, in Wasser unlöslich ist und eine Dichte von 1,0687 besitzt, aus zwei isomeren, in der Seitenkette monochlorirten Propylbenzolen besteht, von denen das erste nach der Formel $C_6H_5CH_2CHClCH_3$, das zweite nach der Formel $C_6H_5CHClCH_2CH_3$ constituirt ist. Das zweite siedet einige Grade niedriger und ist beständiger als das erstere. Für das *Isopropylbenzol*, $C_6H_5CH(CH_3)_2$, bestimmte er die Verbrennungswärme zu 1249,9 cal., und sind danach die Verbrennungswärmen für das normale und das Isopropylbenzol fast identisch, mindestens kommen sie einander sehr nahe. Neben dem Isopropylbenzol wurde noch ein *Diisopropylbenzol*, $C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$, vom Siedep. 203 bis 205° gewonnen. Bei der Einwirkung von Chlor auf das siedende Isopropylbenzol entstand das *im Kern monochlorirte Isopropylbenzol*, $C_6H_4ClCH(CH_3)_2$, welches unter gewöhnlichem Druck bei 205 bis 206°, unter 20 mm Druck bei 125° siedet und eine Dichte von 1,0782 besitzt. Die Verbrennungswärmen der beiden Propyltoluole wurden ebenso wie die der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 219. — [2]) JB. f. 1884, S. 539 ff.

beiden Propylbenzole nahezu gleich gefunden, indem die Verbrennungswärme des *normalen Propyltoluols*, $C_6H_4(-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_3)$, welches eine farblose, unter 757 mm Druck bei 178 bis 180° siedende Flüssigkeit darstellt, zu 1406,1 cal. und die des unter 750 mm Druck bei 173° siedenden *Isopropyltoluols* zu 1410,1 cal. bestimmt wurde. Auch Chlor wirkt auf das normale Propyltoluol in derselben Weise wie auf das Propylbenzol ein, indem ein *in der Seitenkette monochlorirtes Propyltoluol*, $C_6H_4(-CH_3, -CH_2-CHCl-CH_3)$, erhalten wird, welches unter gewöhnlichem Druck bei 218 bis 220° siedet. Daneben entsteht in ganz geringer Menge noch die isomere Verbindung $C_6H_4(-CH_3, -CHCl-CH_2-CH_3)$. *Wt.*

E. Noelting. Ein Beitrag zur Geschichte des künstlichen Moschus[1]). — Nach Link und Avenarius[2]) soll beim Erwärmen von Diisobutylenhydrochlorid[3]), $C_8H_{17}Cl$, mit Toluol bei Gegenwart von Eisenchlorid Tertiärbutyltolylmethan, $C_4H_9.CH_2.C_6H_4.CH_3$, neben polymerem Propylen und Isopropyltoluol, $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$, entstehen. Nach Albert Baur's Versuchen, welche Verfasser wiederholt, erweitert und bestätigt hat, bildet sich dagegen *m-Tertiärbutyltoluol*[4]) nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3C.CH_2.CCl(CH_3)_2 + 2(C_6H_5.CH_3) = HCl + 2[(CH_3)_3C.C_6H_4.CH_3].$$

Zur weiteren Identificirung des bei 185 bis 187° siedenden Kohlenwasserstoffs diente das Baryumsalz seiner Sulfosäure, das bei 95 bis 96° schmelzende Sulfamid und das bei 96° schmelzende Trinitroderivat (künstlicher Moschus). Statt des Eisenchlorids kann auch Aluminiumchlorid, statt des Diisobutylenhydrochlorids das Diisobutylen selbst zu der erwähnten Synthese verwendet werden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das *Anilid* der *Tertiärbutyltoluolsulfosäure*, $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH.C_6H_5$, aus dem Chlorid mit Anilin hergestellt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 145,5 bis 146,5° schmelzenden Blättchen. Es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. — Bei der Reaction von Diisobutylenhydrochlorid oder Diisobutylen auf Metaxylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstand *Tertiärbutylmetaxylol*, welches durch sein bei 141 bis 142° schmelzendes Sulfamid und durch sein bei 110° schmelzendes Trinitroderivat[5]) identificirt wurde. Wenn Toluol mit Aluminiumchlorid und dem Chlorid des Gährungsamylalkohols[6]) oder tertiärem

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 169. — [2]) Engl. Pat. (1891) A. D. 115. — [3]) JB. f. 1877, S. 367. — [4]) JB. f. 1883, S. 550; f. 1891, S. 819; Ber. 24, 2832. — [5]) Baur, Ber. 24, 2841. — [6]) JB. f. 1884, S. 532.

Amylchlorid (in letzterem Falle bei gewöhnlicher Temperatur) behandelt wird, so entsteht in beiden Fällen das nämliche *Tertiär-amyltoluol*, welches unter 745 mm Druck bei 208,2 bis 208,8° siedet. Das *Sulfanilid*, $C_5H_{11}.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 154 bis 155°. *O. H.*

W. R. Orndorff und S. W. Young. Die Condensationsproducte des Acetons durch concentrirte Schwefelsäure[1]). — Die Verfasser geben zunächst einen Ueberblick über die verschiedenen bis jetzt in dieser Richtung erschienenen Arbeiten. Zur Condensation des Acetons ist im Wesentlichen das Verfahren von Varenne eingehalten worden. 180 g mit Eiswasser gekühltes, reines Aceton wurde tropfenweise mit 300 g concentrirter Schwefelsäure unter stetem Schütteln versetzt. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist der Geruch nach Aceton verschwunden und die Mischung dunkel rothbraun. Hierauf wurde langsam bis 120° erhitzt, wobei die Reaction beginnt und die Temperatur dann ohne Zufuhr von Wärme bis 140° steigt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde mit Dampf destillirt. Die Menge des Gases, das zum gröfsten Theil aus SO_2 und CO_2 bestand, betrug bei jeder Destillation etwa 100 ccm. Das Destillat bestand aus leichten, öligen, gelblichen Antheilen (Rohmesitylen) und einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Flüssigkeit. Der Rückstand enthielt neben Schwefelsäure noch eine schwarze, theerige Substanz. Auf die geschilderte Weise wurden 6,84 kg Aceton und 12,6 kg Schwefelsäure verarbeitet und dabei 1,05 kg Rohmesitylen erhalten. Die Resultate der Untersuchung der einzelnen Producte sind nun von den Verfassern in folgenden Sätzen zusammengestellt. Bei der Condensation des *reinen* Acetons mittelst concentrirter Schwefelsäure entstehen: 1. Mesitylen in gröfster Menge und zwar über 11,5 Proc. der theoretischen Ausbeute, weshalb diese Methode als die beste zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs empfohlen werden kann. 2. Eine unbedeutende Menge von Isodurol. 3. Eine bei 185 bis 187° siedende Verbindung von der Formel $C_{14}H_{22}O$. 4. Ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 280 bis 282° und der Formel $(C_3H_4)_5$, der aus den theerartigen Bestandtheilen isolirt wurde. 5. Propan in geringer Menge. 6. Mesityloxyd, Phoron, Schwefelverbindungen, Essigsäure und schweflige Säure. Den Mechanismus der Reaction erklären die Verfasser in folgender Weise: Aceton vereinigt sich zuerst mit Schwefelsäure zu dem Additionsproduct $(CH_3)_2.C.OH.O.SO_2OH$, das durch

[1]) Amer. Chem. J. 15, 249—276.

Verlust von Wasser in Isopropenylschwefelsäure, $CH_3.C.OSO_2OH:CH_2$, übergeht, die mit Wasser in Isopropenylalkohol, $CH_3.C.OH:CH_2$, und Schwefelsäure zerfällt. Dieser Alkohol ist in freiem Zustande sehr unbeständig und geht leicht in Aceton über. Dagegen ist er bekannt in Form seines Aethyläthers [1]), der durch Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali auf 170 bis 180° entsteht. Dieser Aether wird durch verdünnte Schwefelsäure in Alkohol und Aceton zerlegt. Die Isopropenylschwefelsäure zerfällt aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Allylen, $CH_3:C\vdots CH$, und Schwefelsäure. 3 Mol. Allylen vereinigen sich dann in Gegenwart von Schwefelsäure zu Mesitylen. Zur Unterstützung dieser Ansicht über die Bildung des Mesitylens aus Aceton wird angeführt, dafs, wenn Aceton und Schwefelsäure gemischt werden, sich so viel Wärme entwickelt, dafs die Mischung mit Eis gekühlt werden mufs. Die Mischung ist dick und ölig und aller Geruch nach Aceton ist verschwunden. Wenn diese Mischung mit Wasser behandelt und destillirt wird, so kann beinahe alles angewandte Aceton wieder gewonnen werden, da die Isopropenylschwefelsäure sehr rasch durch Wasser zersetzt wird. Die Versuche zur Darstellung von Salzen dieser Säure scheiterten an dem leichten Zerfall derselben in seine Componenten bei der Einwirkung von Wasser. Die Entstehung der bei 280 bis 282° siedenden Verbindung $(C_3H_4)_5$, des Pentaallylens, erklären die Verfasser in der Weise, dafs sich aus Allylen und Schwefelsäure zunächst das Additionsproduct Isopropenylschwefelsäure bildet, die mit einem zweiten Molekül Allylen Schwefelsäure regenerirt unter Bildung von Diallylen, das denselben Procefs von Neuem durchmacht unter Bildung von Triallylen u. s. w. *K.*

Antonio Curci. Azione e transformazioni del mesitilene nell' organismo [2]). — Das *Mesitylen* wirkt gleich den homologen Kohlenwasserstoffen und geht im Organismus zum grofsen Theil in *Mesitylensäure*, zum kleinen Theil in *Mesitilol* über, welches letztere sich in *Paraoxymesitylensäure* umwandeln kann. Alle diese drei Substanzen finden sich nach Einverleibung von Mesitylen im Harn. *Ld.*

E. Linebarger. Die Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol [3]). — In einer Tabelle sind die Mengen von Triphenylmethan, die Benzol bei verschiedenen Temperaturen zu lösen vermag, angegeben. Wenn man eine Lösung von Triphenylmethan

---

[1]) Ber. 21, 614. — [2]) Ann. chim. farm. 17, 8—12. — [3]) Amer. Chem. J. 15, 45.

in Benzol langsam abkühlen läfst, so scheidet sich in Krystallen eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3.CH + C_6H_6$ ab. Sinkt die Temperatur bis zu 3,9°, so bilden sich auch Krystalle von Benzol. Die Löslichkeit dieser molekularen Verbindung in Benzol nimmt langsam zu, wenn die Temperatur des Lösungsmittels erhöht wird bis zu 37,5°. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Doppelverbindung und nunmehr wächst die Menge des gelösten Triphenylmethans mit Zunahme der Temperatur des Lösungsmittels sehr bedeutend. Bei 76,2° lösen 100 Thle. Benzol 319,67 Thle. Triphenylmethan, d. h. die gelösten Mengen der beiden Kohlenwasserstoffe stehen in molekularen Verhältnissen. *K.*

Heinrich Biltz. Ueber die Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Verfasser hat in ein auf 60° erwärmtes Gemenge von 1000 g Benzol, 300 g Schwefelkohlenstoff und 60 g Chloral 60 g reines, aus Aluminium dargestelltes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen und hierauf eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Reactionsmasse mit dem gleichen Volumen Wasser durchschüttelt und hierauf die benzolische Lösung nach dem Trocknen auf 100 bis 130 ccm eingeengt. Aus dieser Lösung schieden sich zunächst wohlausgebildete gelbliche Krystalle aus, die im Wesentlichen aus *Tetraphenyläthan* bestanden. Durch fractionirte Destillation der Mutterlaugen wurden ferner noch *Diphenyldichloräthylen*, *Triphenylvinylalkohol* und schliefslich eine bei 232 bis 233° schmelzende Substanz erhalten. Das ausgeschiedene *Tetraphenyläthan* wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol, Destilliren und Krystallisiren aus Eisessig gereinigt. In den benzolischen Mutterlaugen finden sich noch eine geringe Menge von Triphenylmethan und zuweilen auch ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 220°. Das reine Tetraphenyläthan krystallisirt aus Eisessig in farblosen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 207,5°. Siedepunkt 379 bis 383°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzophenon. *Diphenyldichloräthylen* scheidet sich aus den bei 200 bis 340° destillirenden Antheilen ab. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 80°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zunächst gelb, dann dunkelgrün, violettschwarz und schliefslich braunroth. Brom und Chlor werden sehr leicht aufgenommen unter Bildung von *Diphenyldichlordibromäthan* und von *Diphenyltetrachloräthan*. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in seideglänzen-

[1]) Ber. 26, 1952—1960.

den Blättchen, die mit concentrirter Schwefelsäure und Bichromat eine schöne Farbenreaction geben. Schmelzpunkt 120 bis 120,5°. Letzteres krystallisirt aus Alkohol theils in Nadeln, theils in Tafeln. Schmelzpunkt 85°. Ein Jodadditionsproduct konnte nicht erhalten werden. *Triphenylvinylalkohol* kommt in dem Reactionsproduct nur in geringer Menge vor und ist in den über 340° siedenden Antheilen enthalten. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 136°. Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Flüssigkeit oder besser mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht Benzophenon neben Benzoësäure. Dieses Resultat läfst den Schlufs zu, dafs die drei Phenylgruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge oder alkoholischem Natrium tritt durch Aufnahme von Wasser eine Spaltung des Alkohols ein unter Bildung von Diphenylmethan und Benzoësäure. Dieser leichte Zerfall ist sehr wahrscheinlich durch eine im Molekül enthaltene Doppelbindung bedingt, weshalb dem Körper die Formel $(C_6H_5)_2.C:C.OH.C_6H_5$ zukommen wird. Da aber die Gegenwart einer OH-Gruppe weder mit Benzoylchlorid und Natronlauge noch mit Phenylcyanat festgestellt werden konnte, so ist auch die isomere Formel eines phenylirten Desoxybenzoins in Betracht zu ziehen, obwohl dieselbe wegen des Fehlens eines Oxims und eines Hydrazons wenig wahrscheinlich ist. Die Mittheilung über andere Reactionen dieser Verbindungen, die mehr zu Gunsten der Vinylformel sprechen, stellt Verfasser in Aussicht. Der *Körper vom Schmelzpunkt 233°* ist in den höchst siedenden Antheilen des Rohproductes enthalten. Aus einem Gemisch von wenig Aether und viel Alkohol krystallisirt er in seideglänzenden Nadeln. Die Analyse ergab 94,21 und 94,28 Proc. C., 5,71 und 5,83 Proc. H. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Einwirkung von Diphenyltrichloräthan auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Durch Oxydation geht der Körper in eine farblose, aus Alkohol krystallisirende Verbindung über, die bei 166 bis 167° schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst. *K.*

J. Schramm. Ueber die Verbindungen des Styrols mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure [1]). — Durch Verbindung des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure erhält man ausschliefslich das α-Chlor- und α-Bromäthylbenzol. Die ω-Derivate bilden sich überhaupt nicht, im Gegensatz zu den Beobachtungen von

[1]) Ber. 26, 1709—1711.

A. Bernthsen und E. Bender[1]) und in Uebereinstimmung mit der von Markownikoff festgestellten Gesetzmäfsigkeit, dafs bei Anlagerung der Elemente der Halogenwasserstoffsäuren an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe das Halogen sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert. Das durch Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellte Chloräthylbenzol verwandelt sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Cyankalium und hierauf mit Kalihydrat in den *Aethyläther* des *Methylphenylcarbinols* (Thorpe's Styroläthyläther, Siedepunkt 185 bis 187°). Hydrozimmtsäure bildet sich hierbei gar nicht. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung dieses Chloräthylbenzols bildet sich das bei 123,5° schmelzende *Dimethyldiphenyläthan*. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol giebt dieses Chloräthylbenzol das unsymmetrische Diphenyläthan und *Mesodimethylanthracenhydrür*. Das aus Styrol mit Bromwasserstoffsäure dargestellte Bromäthylbenzol verwandelt sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Cyankalium und hierauf mit Kalihydrat ebenfalls ausschliefslich in den Aethyläther des Methylphenylcarbinols. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung dieses Bromäthylbenzols bildet sich ebenfalls das bei 123,5° schmelzende Dimethyldiphenyläthan. *Hr.*

A. Spilker. Zur Kenntnifs des Indens und Hydrindens[2]). — Krämer und Spilker (Ber. 23, 3280) verwandelten das Inden durch Natrium und Alkohol in das *Hydrinden*, dem sie folgende Formel zuschreiben:

α' CH_2
β
CH_2.
β
α CH_2

Wie zu erwarten, verhält sich dieses wie ein methylirtes Benzol. Durch Auflösen in H_2SO_4 verwandelt Spilker dasselbe in eine Monosulfosäure, welche bei 92° schmilzt; ihr Na-Salz enthält 4 Mol. H_2O, von denen drei bei gewöhnlicher Temperatur, eins bei 100° entweicht. Das Sulfochlorid dieser Säure schmilzt bei 65°, derbe, glasglänzende Krystalle, welche ein in Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer lösliches Sulfamid vom Schmelzpunkt 135,5 bis 136° (corr.) liefern. Der Sulfogruppe wird die Stellung β zuertheilt. Die zugleich in wechselnden Mengen entstehende α-Säure

[1]) Ber. 15, 1982. — [2]) Ber. 26, 1538—1545.

sowie deren Derivate sind leichter in Wasser löslich; aus den Mutterlaugen des β-Sulfamids kann das α-Sulfamid durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. Schmelzpunkt 91 bis 92°. Das durch Kochen mit Wasser aus Hydrindendibromid dargestellte Hydrindenoxybromid (früher Indenoxybromid) wurde rein dargestellt. Das Hydrindendichlorid ist flüssig, das hieraus erhaltene Oxychlorid schmilzt bei 128 bis 129° (corr.). Das Hydrindenoxybromid liefert mit NH_3 in der Kälte zwei Basen, das *Hydroindenoxyamin*, und das *Dihydrindendioxyamin*, letzteres $(C_9H_9O)_2NH$, bleibt beim Extrahiren des eingedampften Reactionsproductes mit kaltem Wasser ungelöst, bildet breite, büschelig vereinte Nadeln (aus verdünntem Alkohol); seine Salze sind leicht löslich, sein Acetylproduct schmilzt bei 220°, seine Nitrosoverbindung, $[C_9H_9O]N-NO$, krystallisirt nicht. Das zum Extrahiren des Reactionsproductes verwendete Wasser hält das Bromhydrat des Hydrindenoxyamins gelöst; durch Uebersättigen mit Alkali und Ausäthern erhielt man hieraus die freie Base, Schmelzpunkt 132 bis 133°, die stärker als Ammoniak ist und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Sie wird durch salpetrige Säure glatt in das Glycol,

CH_2, $C<^{H}_{OH}$, $C<^{H}_{OH}$

übergeführt, welches bei 120° schmilzt, in Alkali unlöslich ist und also keine Phenoleigenschaften zeigt. Erhitzt man die Dämpfe von Inden auf Rothgluth, so bildet sich ziemlich glatt Chrysen, im Sinne folgender Formel

2 Inden — 4 H ⟶ Chrysen.

Mg.

W. H. Perkin jun. und G. Révay. Synthese des Indens und des Hydrindens [1]). — A. Baeyer und Perkin erhielten

[1]) Ber. 26, 2251—2254.

Hydrindencarbonsäure, indem sie o-Xylilendibromid auf Na-Malonester einwirken liefsen, den Ester

CH_2 CO_2R
C
CH_2 CO_2R

verseiften und die eine Carboxylgruppe abspalteten. Bei der Destillation mit Na-Methylat liefert diese Säure einen Kohlenwasserstoff, welcher, wie das von Krämer und Spilker aus Steinkohlentheeröl erhaltene Inden, bei 180° siedet, wie dieses mit Schwefelsäure das sogenannte Parainden liefert, wie dieses ferner bei der Reduction in Hydrinden übergeht. Kleine Differenzen in physikalischen Eigenschaften rühren vielleicht von Verunreinigungen her; immerhin ist eine Isomerie im Sinne der Formeln

CH CH
CH und CH_2
CH_2 CH

nicht ausgeschlossen. Der *Hydrindencarbonsäuremethylester* siedet bei 60 mm bei 170°. Das Chlorid schmilzt bei 38° und siedet bei 180° (100 mm). Das Anilid schmizt bei 182°. Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die Monocarbonsäure entsteht ein Tetrabromderivat vom Schmelzp. 258°, während in Chloroformlösung durch Bromiren sich unter BrH-Abspaltung die nadelige, bei ca. 230° schmelzende Indencarbonsäure

CH
C—CO_2H
CH_2

bildet. Hydrindenmethylketon wird durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Hydrindencarbonsäurechlorid als farbloses Oel vom Siedep. 180 bis 185° (70 mm) erhalten und durch sein Oxim (Schmelzp. 127°) charakterisirt. Es geht durch Reduction in *Hydrindenmethylcarbinol* [Schmelzp. 45°, Siedep. 185 bis 190° (70 mm)] über. *Hydrindenäthylketon* [Schmelzp. 28°, Siedep. 188 bis 190° (80 mm)] bildet ein bei 105° schmelzendes Oxim, ein bei 192° (80 mm) siedendes und bei 63° schmelzendes Carbinol. Hydrindenphenylketon entsteht bei Einwirkung des Säurechlorides

auf Benzol mit Hülfe von Aluminiumchlorid und schmilzt bei 107°. Brom in Chloroform gelöst erzeugt Dibromhydrinden,

CHBr, Br, CH₂, CH₂ ?

Siedep. 185° (50 mm). Dasselbe zerfällt beim Destilliren unter Atmosphärendruck in HBr und Monobrominden (Schmelzp. 242 bis 244°); Monobrominden geht durch Oxydation mit Salpetersäure in Monobromphtalsäure (Schmelzp. 162 bis 164°, Schmelzpunkt des Anhydrids 106°) über, wahrscheinlich die α-Bromphtalsäure von Nourrisson (Ber. 20, 1017), welcher die Stellung $CO_2H:CO_2H:Br$ 1 : 2 : 4 zukommt. *Mg.*

Eug. Bamberger und W. Lodter. Ueber das Dihydronaphtalin und einige seiner Derivate [1]). — Eug. Bamberger und W. Lodter wiesen darauf hin, dafs die additionellen Wasserstoffatome in dem *Dihydronaphtalin*, $C_6H_4(-CH_2-CH,-CH_2CH)$, nicht, wie sie [2]) früher annahmen, die Orthostellung, sondern die Parastellung einnehmen, was sich unzweideutig aus der Oxydation des Dihydronaphtalins bis schliefslich zu der Orthophenylendiessigsäure, $C_6H_4(-CH_2COOH,-CH_2COOH)$, ergiebt. Das Dihydronaphtalin ist ein ungesättigter, alicyklischer Kohlenwasserstoff, als solcher das völlige Analogon des Aethylens. Bei der Bromirung giebt es *Dihydronaphtalin-o-dibromid*, $C_6H_4(-CH_2-CHBr,-CH_2-CHBr)$, welches unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat in das *Tetrahydronaphtylenglycol*, $C_6H_4(-CH_2-CHOH,-CH_2-CHOH)$, übergeht. Dasselbe bildet atlasglänzende, silberweifse Blättchen oder unregelmäfsig begrenzte Tafeln von naphtalinähnlichem Aussehen, schmilzt bei 135°, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und löst sich äufserst leicht in heifsem Wasser, mäfsig leicht in kaltem Wasser, schwierig in Aether, leicht in heifsem Chloroform und Alkohol. Es besitzt alle Charaktere eines zweiatomigen Alkohols und ist daher unlöslich in Alkalien und ohne Wirkung auf Diazoverbindungen. Der *Benzoëäther* schmilzt bei 89 bis 90°, der *Essigäther* bei 109,5 bis 110°, das *Bis-Phenylurethan* bei 148 bis 150°. Mit Kaliumbichromat wird das Tetrahydronaphtylenglycol

---

[1]) Ber. 26, 1833—1844. — [2]) Ber. 24, 1887; JB. f. 1891, S. 781.

in der Kälte zu einem Gemenge von *Orthophenylendiessigsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH, -CH_2COOH)$, und *Phenylessigorthocarbonsäure*, $C_6H_4(-CH_2COOH, -COOH)$, oxydirt. Durch Salzsäuregas wird es in der Wärme in *Tetrahydronaphtylenchlorhydrin*, $C_6H_4[CH_2 -CHCl, -CH_2-CHOH]$, umgewandelt, welches sich auch durch Behandeln des Naphtalindihydrürs mit unterchloriger Säure gewinnen läfst und lange, seideglänzende, bei 117,5° schmelzende und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirende Nadeln von eigenthümlich naphtalinähnlichem Geruch bildet. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser schwer, in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich. Sein *Acetyläther* krystallisirt in radial gestellten, glasglänzenden, bei 47° schmelzenden Prismen, der *Benzoëäther* in rosettenförmig gruppirten, bei 64 bis 65° schmelzenden Nadeln. Durch alkalische Agentien wird es je nach ihrer Natur und je nach den Umständen in Tetrahydronaphtylenoxyd, Dihydro-β-naphtol, Tetrahydronaphtylenorthoglycol, Tetrahydronaphtylenmetaglycol, Ketotetrahydronaphtalin und Naphtalin umgewandelt. Das *Tetrahydronaphtylenoxyd*, $C_6H_4(-CH_2-CH-O, -CH_2-CH)$, ist dimorph und bildet dicke, massive, durchsichtige Platten, welche je nach den Krystallisationsbedingungen entweder dem monoklinen oder dem triklinen System angehören. Es schmilzt bei 43,5°, ist mit Wasserdampf äufserst leicht flüchtig und destillirt unter 715 mm Druck unzersetzt bei 257 bis 259°. Sein Geruch ist naphtalin- und gleichzeitig indolartig. Aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in perlmutterglänzenden, naphtalinähnlichen Blättchen. In den organischen Lösungsmitteln ist es äufserst leicht löslich. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält es sich indifferent. Mit Chlor- und Bromwasserstoff verbindet es sich zu den alicyklischen Hydrinen, $C_6H_4(-CH_2-CHCl, -CH_2-CHOH)$ und $C_6H_4(-CH_2-CHBr, -CH_2-CHOH)$, mit Wasser zu dem schon oben erwähnten Tetrahydronaphtylenorthoglycol. Auch mit den verschiedenartigsten organischen Basen verbindet es sich unter Erzeugung alicyklischer Alkine, von welchen folgende dargestellt sind:

Das *Dimethyltetrahydronaphtylalkin*, $C_6H_4[-CH_2-CHOH, -CH_2-CHN(CH_3)_2]$, bildet ein unangenehm basisch riechendes, unter 27 mm Druck bei 183° siedendes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges, alkalisch reagirendes, in Wasser und Alkalien schwer, in den

organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel. Das *Diäthyltetrahydronaphtylalkin*, $C_6H_4[-CH_2-CHOH, -CH_2-CHN(C_2H_5)_2]$, siedet unter 38 mm Druck bei 202°. Das *Piperidyltetrahydronaphtylalkin*, $C_6H_4(-CH_2-CHOH, -CH_2-CHNC_5H_{10})$, bildet farblose, glänzende, bei 46 bis 48° schmelzende Nadeln von basischem und zugleich hyacinthartigem Geruch und ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und heifsem Ligroin leicht, in Wasser schwer löslich. Das *Trimethyloxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd*, $C_6H_4[-CH_2-CHOH, -CH_2-CHN(CH_3)_3OH]$, stellt einen schwer in Nadeln krystallisirenden, in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslichen, alkalisch reagirenden, Kohlensäure anziehenden Syrup dar und ist in allen Beziehungen das genaue Analogon des Cholins. Das *Chlorhydrat* desselben krystallisirt in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinen, bei 243° schmelzenden Prismen von augitähnlichem Habitus. Das *Dioxytetrahydronaphtyläthylendiamin*, $[C_6H_4(-CH_2-CHOH, -CH_2-CHNH)]_2C_2H_4$, bildet weifse, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte, zarte, bei 201° schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether schwer, in Wasser fast nicht, in heifsem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösliche Nadeln. Es ist eine zweisäurige Base. Das *Oxytetrahydronaphtylamin*, $C_6H_4(-CH_2-CHOH, CH_2-CHNH_2)$, ist ein in Wasser leicht, in Alkalien schwer lösliches, mit Wasserdampf flüchtiges, alkalisch reagirendes Oel. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in zarten, zu Gruppen vereinigten, bei 265° schmelzenden Nadeln. Die *Phtalimidverbindung* ist ein farbloses, bei 217 bis 218,5° schmelzendes Krystallpulver. Das *Dioxytetrahydronaphtylamin*, $[C_6H_4(-CH_2-CHOH, -CH_2-CH)]_2NH$, endlich krystallisirt in stark lichtbrechenden, centimeterlangen, mit Wasserdampf flüchtigen, bei 165 bis 166° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Aceton, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer, in Wasser fast nicht löslichen Prismen von schwach basischem Geruch. Alle diese Alkine wurden durch Behandeln von Tetrahydronaphtylenchlorhydrin mit den betreffenden Basen gewonnen. Bei längerer Einwirkung von Alkalien auf das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin lagert sich das zunächst gebildete Tetrahydronaphtylenoxyd um und man erhält an seiner Stelle das isomere *Dihydro-β-naphtol*, $C_6H_4(-CH_2-CHOH, -CH=CH)$, welches die Charaktere eines ungesättigten (alicyklischen) Alkohols besitzt. Es ist unlöslich in

Alkalien, ohne Einwirkung auf Diazosalze und entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung augenblicklich. Es ist ein wenig intensiv riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliches, unter 28 mm Druck bei 162 bis 168° siedendes Oel, welches in der Kälte erstarrt und dann bei 33 bis 35° schmilzt. Die charakteristischste Eigenschaft des Dihydro-β-naphtols ist sein ungemein leichter Uebergang in Naphtalin. Versetzt man seine wässerige Lösung nur mit einem Tropfen einer Mineralsäure, oder läfst man auf die Oberfläche seiner wässerigen Lösung nur etwas Salzsäuredampf fliefsen, so scheidet sich sofort reines Naphtalin ab. Ebenso wie das Dihydro-β-naphtol die Elemente des Wassers abspaltet, vermag es dieselben auch additionell aufzunehmen unter Bildung von *Tetrahydronaphtylenmetaglycol*, $C_6H_4[-CH_2-CHOH, -CH(OH)-CH_2]$, welches ein schwer zu weifsen, glänzenden, bei 49° schmelzenden Nadeln erstarrendes, unter 20 mm Druck bei 175 bis 178° siedendes, in Wasser und den organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel darstellt. Mit Brom vereinigt sich das Dihydro-β-naphtol zu einem in weifsen, glänzenden, bei 158,5° schmelzenden Blättchen krystallisirenden, *gebromten Tetrahydronaphtylenglycol*, $C_6H_4[-CH_2-CHOH, -CHBr-CHOH]$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verwandelt es sich in eine einbasische Lactonsäure, $C_{10}H_8O_4$, die *Dihydroisocumarincarbonsäure*, $C_6H_4[-CH_2-CH-COOH, -CO-O]$, welche glänzende, zu Büscheln vereinigte, bei 153,5° schmelzende, in kochendem Wasser und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger leicht, in Benzol schwer, in Ligroin fast gar nicht lösliche Nadeln bildet. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_7AgO_4$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, nicht lichtempfindlichen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird die Dihydroisocumarincarbonsäure zu *Orthocarbonhydrozimmtsäure*, $C_6H_4(-CH_2-CH_2-COOH, -COOH)$, reducirt. Bei der Einwirkung schwach alkalischer Agentien auf das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin erhält man ein alicyklisches Keton, das *Monoketotetrahydronaphtalin*, $C_6H_4(-CH_2-CH_2, -CH_2-CO)$, welches mit Natriumbisulfit ein Additionsproduct giebt und mit Phenylhydrazin ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes, in Aether und heifsem Alkohol leicht, in Ligroin schwer lösliches Hydrazon liefert. Bei der Einwirkung endlich von starken Alkalien auf

Tetrahydronaphtylenchlorhydrin bei höherer Temperatur entsteht Naphtalin. *Wt.*

R. Möhlau und R. Berger[1]) stellten die beiden der Theorie nach möglichen *Phenylnaphtaline* durch Einwirkung von festem Diazobenzolchlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid dar. In das geschmolzene, mit etwas frisch bereitetem Aluminiumchlorid versetzte Naphtalin wurde das nach den Angaben von Knoevenagel[2]) aus salzsaurem Anilin und Isoamylnitrit gewonnene Diazobenzolchlorid unter Umschütteln eingetragen, das Reactionsproduct nach dem Aufhören der Stickstoff- und Salzsäureentwickelung zur Zerstörung etwa nebenbei gebildeten Benzolazonaphtalins mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt, dann mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung zur Entfernung der Säure und der anorganischen Salze mit Wasser gewaschen und schliefslich der fractionirten Destillation unterworfen. Der über 250° siedende Antheil wurde unter vermindertem Druck rectificirt und das so gewonnene Gemisch der beiden Phenylnaphtaline in der Weise getrennt, dafs es in einer Kältemischung abgekühlt und der flüssig bleibende Antheil dann von dem fest werdenden abgesaugt wurde. Das so gewonnene flüssige *Phenylnaphtalin*, welches durch seine Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu o-Benzoylbenzoësäure als *α-Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$, charakterisirt wurde, erstarrt in der Kälte nicht krystallinisch, sondern wird nur sehr zähflüssig. Es besitzt eine gelbliche Farbe, schwache blaue Fluorescenz, naphtalinähnlichen Geruch, siedet bei 324 bis 325° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Das neben dem flüssigen, aber in sehr viel geringerer Menge sich noch bildende feste *Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$, krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden, in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht löslichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Blättchen, ist mit Wasserdampf flüchtig und der schwache Geruch seines Dampfes erinnert an den des Diphenyls und Diphenylamins. Durch seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung zu dem Chinon, $C_{16}H_{10}O_2$, wurde es als das schon von Zincke[3]) beschriebene *β-Phenylnaphtalin* identificirt. *Wt.*

F. D. Chattaway. *α-Phenylnaphtalin*[4]). — *α-Phenylnaphtalin*, $C_6H_5C_{10}H_7$, entsteht einmal beim Erhitzen eines Gemisches

[1]) Ber. 26, 1196. — [2]) JB. f. 1890, S. 1056; Ber. 23, 2996. — [3]) JB. f. 1887, S. 738 ff.; siehe auch JB. f. 1873, S. 500; f. 1874, S. 438 u. 545; f. 1878, S. 400 u. 535; f. 1884, S. 563 ff. — [4]) Chem. Soc. J. 63, 1185—1190.

von α-Bromnaphtalin und Brombenzol mit Natrium, ferner beim 12- bis 14stündigen Erhitzen von α-Bromnaphtalin mit Quecksilberdiphenyl und Magnesium im geschlossenen Rohre auf 400°, dann auch bei der Einwirkung von α-Bromnaphtalin und α-Chlornaphtalin auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, und schliefslich auch beim 12stündigen Erhitzen von Brombenzol mit Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 70 bis 80°. Auf dem letzten Wege erhält man neben dem α-Phenylnaphtalin noch eine in kleinen, permutterglänzenden, bei 178° schmelzenden Schuppen krystallisirende Verbindung, welche möglicherweise ein höher phenylirtes Naphtalin darstellt. Das so gewonnene *α-Phenylnaphtalin*, $C_6H_5C_{10}H_7$, stellt eine hellgelb gefärbte, dicke, ölige Flüssigkeit mit blauer Fluorescenz dar, welche nach einiger Zeit zu einer weichen, wachsartigen Masse ohne bestimmte Krystallform erstarrt. Bei 45° ist es vollständig flüssig und siedet bei 324 bis 325°. Es hat einen gleichzeitig an Naphtalin und Diphenyl erinnernden Geruch und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und seinen Homologen, in Eisessig, Petroläther und Chloroform. Alle Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Mit Wasserdampf ist es zwar flüchtig, aber nicht sehr leicht. *Wt.*

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) verwenden laut D. R.-P. Nr. 68474 *flüssige schweflige Säure zur Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon.* Dieselbe wird in eisernen Cylindern von 500 bis 1000 kg Inhalt versendet und in schmiedeeiserne Behälter übergedrückt, in welchen sie bei Sommertemperatur unter einem Druck von etwa 3 Atm. steht. *Wt.*

C. Graebe[2]) wies darauf hin, dafs das *Acenaphtylen* im reinen Zustande nicht farblos ist, sondern ebenso wie das Dibiphenylenäthen[3]) roth, das Acenaphtylen goldgelb gefärbt ist. Da nun das Acenaphten farblos ist, so wird das Gefärbtsein des Acenaphtylens wie das des rothen Dibiphenylenäthens in erster Linie durch den Atomcomplex $>C=C<$ bedingt. In zweiter Linie sind die Gruppen, welche den Wasserstoff im Aethylen ersetzen, von Einflufs, wie dies aus dem Nichtgefärbtsein von Diphenyläthen und Tetraphenyläthen hervorgeht. In ähnlicher Weise, wie es früher (s. o.) für die Biphenylengruppen des rothen Dibiphenylenäthens angenommen wurde, würde dies also auch für das 1,8-Naphtylen der Fall sein. *Wt.*

B. Klages und E. Knoevenagel. Ueber eine Bildungs-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 306. — [2]) Ber. 26, 2354. — [3]) JB. f. 1892, S. 1008 ff.; C. Graebe, Ber. 25, 3146.



weise des Stilbens[1]). — Um eine ausgiebigere Darstellungsweise des Benzylidendesoxybenzoins ausfindig zu machen, wurde versucht, die Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoin nach dem Vorgange von Claisen durch Salzsäuregas zu bewerkstelligen. Wird Salzsäuregas in eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von äquivalenten Mengen Desoxybenzoin und Benzaldehyd bis zur Sättigung eingeleitet, so scheidet sich eine wässerige Schicht ab und die Masse erstarrt krystallinisch. Man prefst dieselbe auf einem Thonteller ab und krystallisirt aus Alkohol um. Nach der Gleichung

$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.CHO + HCl = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CH.COC_6H_5 \\ C_6H_5.CH.Cl \end{matrix}$$

ist *Chlorbenzyldesoxybenzoin* entstanden. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 180 bis 182° schmelzen. Aus den Mutterlaugen der Verbindung konnte ein niedriger schmelzender Körper vom Schmelzp. 153° abgeschieden werden. Es ergab sich, dafs niedrig schmelzende Chlorwasserstoffadditionsproducte fast ausschliefslich entstehen, wenn man die Condensation mit Salzsäuregas unter starker Kühlung ausführt. Die Schmelzpunkte der so dargestellten Körper waren nie scharf und schwankten innerhalb 145 bis 167°. Es ist zu vermuthen, dafs in dem Körper ein Stereoisomeres des hochschmelzenden Chlorbenzyldesoxybenzoins vorliegt. Versuche, die niedrig schmelzenden Producte in die hochschmelzenden umzulagern, hatten keinen durchschlagenden Erfolg. Bei 190 bis 200° zersetzt sich das Chlorbenzyldesoxybenzoin unter Gasentwickelung. Wird diese Zersetzung im Fractionirkolben vorgenommen, so geht eine Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch und die Reactionen des Benzoylchlorids zeigt. Bei weiterem Erhitzen geht bei etwa 200° ein Oel über, welches erstarrte und aus Alkohol in weifsen Blättchen krystallisirte. Dasselbe ist *Stilben*. Es schmilzt bei 124°, sein Dibromid bei 237°. 2 g Chlorbenzyldesoxybenzoin lieferten 1,2 g rohes Stilben. Noch leichter als das hochschmelzende Chlorbenzyldesoxybenzoin liefern die bei der Darstellung desselben erhaltenen niedriger schmelzenden Producte beim Erhitzen Stilben. Die Abspaltung von Salzsäure, welche durch Erhitzen des Chlorbenzyldesoxybenzoins nicht gelingt, wird ermöglicht, wenn die Verbindung in heifse, concentrirte Kalilauge in fein zerriebenem Zustande eingetragen wird.

---

[1]) Ber. 26, 447—451.

Das Pulver verwandelt sich in ein hellgelbes Oel, welches alsbald erstarrt und alle Eigenschaften des Benzylidendesoxybenzoins zeigt. Die Anlagerung von Brom an diesen Körper, welche anfangs nicht gelingen wollte, geschieht leicht, wenn eine kleine Menge Jod der Schwefelkohlenstofflösung der beiden Ingredientien hinzugefügt wird. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs durch Aufblasen von Luft krystallisirt das *Dibromadditionsproduct*, $C_{21}H_{16}Br_2O$, aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 135° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. — Auch Jodwasserstoffsäure wirkt in der Kälte auf eine Lösung äquivalenter Mengen von Desoxybenzoin und Benzaldehyd ein. Das entstehende *Jodbenzyldesoxybenzoin*,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . COC_6H_5 \\ C_6H_5 . CH . J \end{matrix}$$

bildet aus Ligroin weifse, atlasglänzende Nadeln und ist in Chloroform, Eisessig und Ligroin leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwerer löslich. Es schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei Temperaturen, die je nach dem angewandten Lösungsmittel zwischen 155 und 170° schwanken. Diese Schwankung in den Schmelzpunkten ist vielleicht auf ein Gemenge Stereoisomerer zurückzuführen. Das Jodbenzyldesoxybenzoin giebt bei der Destillation Stilben, jedoch nicht so glatt wie die Salzsäureverbindung, mit concentrirter Kalilauge giebt es mit besonderer Leichtigkeit unter Abspaltung von Jodwasserstoff Benzylidendesoxybenzoin. *Hr.*

F. Stanley Kipping. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs Truxen aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon[1]). — *Truxen* entsteht aufser aus Phenylpropionsäure auch beim Erhitzen von Hydrindon mit Phosphorsäureanhydrid oder mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure, ferner auch aus einem Condensationsproduct des Hydrindons von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$. Daraus folgt, dafs das Truxen nicht die Formel $C_{27}H_{18}$, sondern

$$C_{18}H_{12} = \begin{matrix} C_6H_4 . C : C . CH_2 \\ | \quad\quad | \quad | \quad\quad | \\ CH_2 . C : C . C_6H_4 \end{matrix}$$

hat. Anscheinend ist das Truxen identisch sowohl mit einer von Hausmann[2]), sowie andererseits von Liebermann und Bergami[3]) erhaltenen Verbindung, da beide Präparate durch

[1]) Chem. News 68, 266; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 81. — [2]) JB. f. 1889, S. 1662. — [3]) JB. f. 1889, S. 1850.



Chromsäure in Tribenzoylenbenzol übergeführt werden. Die von Liebermann und Bergami für das Truxen und Truxon angegebenen Formeln hält Verfasser für nicht bewiesen und giebt auch dem sogen. Tribenzoylenbenzol statt der Formel $C_{27}H_{12}O_3$ die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_2$. Verfasser beschreibt noch das Verhalten des Truxens gegen Salpetersäure, Brom und seine Umwandlung in Nitrophtalsäure, $C_6H_3(COOH)_2^{1,2}(NO_2)^4$. *Rh.*

Eug. Bamberger und F. Chattaway[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über das *Picen*, $C_{22}H_{14}$. Sie fanden, dafs das Picen, welches bei 350° (corrigirt bei 364°) schmilzt, ein alle Eigenschaften eines Orthodiketons besitzendes *Chinon* von der Formel $C_{20}H_{12}(-CO, -CO)$ liefert, welches die Eurhodinreaction, die Bamberger'sche Reaction, die Azinreaction liefert, sich in Natriumbisulfit löst und bei der Destillation mit Bleioxyd das um die Elemente des Kohlenoxyds ärmere Keton $C_{20}H_{12}>CO$ liefert, welches als *Picenketon* bezeichnet wird. Dieses entspricht gemäfs seiner Entstehungsweise und nach seinen Eigenschaften vollständig dem Diphenylenketon, Retenketon und dem Chrysoketon. Bei gelinder Reduction geht es in den zugehörigen Alkohol, den *Picenfluorenalkohol*, $C_{20}H_{12}>CH(OH)$, bei energischerer Reduction in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}>CH_2$, das *Picenfluoren*, über. Beim Schmelzen mit Kali nimmt das Picenketon die Elemente des Wassers auf und geht in die einbasische, der Chrysensäure entsprechende *Picensäure*, $C_{20}H_{13}COOH$, über. Beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd wird sie in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{14}$, zerlegt, welcher sich mit dem $\beta\beta$-Dinaphtyl identisch erwies. Die Picensäure ist demnach als $\beta\beta$-Dinaphtylcarbonsäure und das Picen selbst als $\beta\beta$-Dinaphtylenäthylen,

$$(C_{10}H_6-CH)-(C_{10}H_6-CH)$$

aufzufassen. Das Picen ist also das Phenanthren der Naphtalinreihe. *Wt.*

Eug. Bamberger und F. Chattaway[2]) bestätigten auf analytischem Wege die *Constitution des Chrysens* als eines Phenylennaphtylenäthylens von der Formel $(C_6H_4CH)(C_{10}H_6-CH)$, indem sie nachwiesen, dafs die schon von Bamberger und Kranzfeld[3]) und von Bamberger und Burgdorf[4]) aus dem

[1]) Ber. 26, 1751. — [2]) Ber. 26, 1745. — [3]) JB. f. 1885, S. 716 ff.; f. 1879, S. 381. — [4]) JB. f. 1890, S. 862 ff.; siehe auch JB. f. 1873, S. 500; f. 1874, S. 438 u. 595.

Chrysen erhaltene *Chrysensäure*, $C_{17}H_{12}O_2$, sicher als *β*-Phenylnaphtalincarbonsäure, $C_{10}H_6(-C_6H_5, -COOH)$, und wahrscheinlich als *β*-Phenyl-*α*-naphtoësäure anzusprechen ist, da sie bei der Destillation über Kalk unter stark vermindertem Druck und bei möglichst niedriger Temperatur zum gröfseren Theil nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6(-C_6H_5, -COOH) = (C_{10}H_6-, C_6H_4-)CO + H_2O$$

in Chrysoketon und Wasser, zum geringeren Theil aber in normaler Weise nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6(-C_6H_5, -COOH) = (C_{10}H_7)(C_6H_5) + CO_2$$

in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ zerfällt, welcher auch bei der Destillation des Chrysochinons [1]) über Natronkalk im Vacuum entsteht und sich als identisch mit dem von Zincke [2]) aus Styrolenalkohol erhaltenen und von Möhlau [3]) aus Naphtalin dargestellten *β*-Phenylnaphtalin erwies. Die Trennung des Chrysoketons von dem *β*-Phenylnaphtalin geschieht durch Destillation im Dampfstrom, wobei das Chrysoketon im Rückstand zurückbleibt, während das *β-Phenylnaphtalin* in silberweifsen, lebhaft perlmutterglänzenden, bei 102 bis 102,5° schmelzenden Blättchen übergeht. *Wt.*

Haloïdderivate.

J. Schramm. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste [4]). — Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sind die Fortsetzung der vom Verfasser ausgeführten Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids [5]). Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Benzylchlorid* ohne Lösungsmittel sowohl als in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich ein fester, spröder, unlöslicher Körper, welcher sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Toluol und Anthracen zersetzt. Bei Anwendung einer gröfseren Menge von Benzol als Lösungsmittel bildet sich Diphenylmethan, wird wenig Benzol angewendet und erwärmt, so bildet sich vorwiegend Anthracen, anstatt des er-

[1]) JB. f. 1870, S. 574. — [2]) JB. f. 1887, S. 738 ff. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1041; Ber. 26, 1196. — [4]) Ber. 26, 1706—1709. — [5]) JB. f. 1888, S. 836 ff.



warteten Anthracenhydrürs. — *α-Chloräthylbenzol* [1]) bildet bei Einwirkung von Aluminiumchlorid mit der dreifachen Menge Benzol verdünnt bei 0° Aethylbenzol, unsymmetrisches Diphenyläthan als Hauptproduct und symmetrisches Mesodimethylanthracenhydrür. α-Chloräthylbenzol zersetzt sich also einerseits in Chlorwasserstoff und Styrol, welches mit Benzol sich zu unsymmetrischem Diphenyläthan verbindet (wie durch einen directen Versuch nachgewiesen wurde), andererseits verbinden sich 2 Mol. des α-Chloräthylbenzols unter Ausscheidung von 2 Mol. Chlorwasserstoff zu symmetrischem Mesodimethylanthracenhydrür:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{CH_3}{\dot{C}H}\,Cl & H \\ H & Cl\,\underset{CH_3}{\dot{C}H} \end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = C_6H_4<\begin{matrix}\overset{CH_3}{\dot{C}H} \\ \underset{CH_3}{\dot{C}H}\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,HCl.$$

Die beste Ausbeute an dem genannten Kohlenwasserstoff erhält man, wenn man zu einem bis zur Siedetemperatur des Benzols erwärmten Gemische von 3 Thln. Aluminiumchlorid und 2 Thln. Benzol 3 Thle. α-Chloräthylbenzol zufliefsen läfst. — Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das bei Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestellte *ω-Chloräthylbenzol* mit Benzol bei 0° bildet sich neben Dibenzyl auch das unsymmetrische Diphenyläthan und Anthracen. Das unsymmetrische Diphenyläthan, welches bei Oxydation mit Chromsäure Benzophenon liefert, bildet sich aus dem α-Chloräthylbenzol, welches in dem ω-Chloräthylbenzol enthalten ist [1]). Als Stammsubstanz des Dibenzyls und Anthracens ist das α-ω-Dichloräthylbenzol (Styrolchlorid) anzusehen, welches sich leicht durch Einwirkung einer ungenügenden Menge von Chlor auf siedendes Aethylbenzol bilden kann. — Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *α-ω-Dibromäthylbenzol* mit Benzol bildet sich wenig Brombenzol, ferner Dibenzyl und Anthracen. Dibenzyl und Anthracen hatte Anschütz durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Acetylendibromid mit Benzol erhalten [2]). Es ist also anzunehmen, dafs sich hierbei das Acetylendibromid zuerst mit Benzol zu α-ω-Dibromäthylbenzol verbindet. Die Bildung des Anthracens bei der erwähnten Einwirkung ist in der Weise zu deuten, dafs 1 Mol. α-ω-Dibromäthylbenzol und 1 Mol. Brombenzol unter

[1]) JB. f. 1887, S. 752 ff. — [2]) JB. f. 1886, S. 506 ff.

Ausscheidung von 3 Mol. Bromwasserstoff sich zu Anthracen condensiren:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\,Br\,H \\ | \\ H\,Br\,CH\,H\,Br\end{matrix} + C_6H_4 = 3\,HBr + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

Hr.

R. Möhlau und R. Berger berichteten über die Einführung der Phenylgruppe in cyklische Verbindungen mittelst Diazobenzol [1]). — Bei der Wechselwirkung zwischen äquivalenten Mengen eines Diazosalzes, z. B. eines Diazochlorids und einer cyklischen Verbindung, z. B. eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, kann sich offenbar ein dreifacher Reactionsvorgang vollziehen. Entweder vereinigt sich das Chloratom des Diazochlorids mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs zu Chlorwasserstoff und es entsteht z. B. nach der Gleichung $C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5N_2C_6H_5$ ein Azokörper. Oder es findet neben der Chlorwasserstoffbildung eine Eliminirung von Stickstoff statt, zu Folge welcher ein Product z. B. nach der Gleichung $C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 = HCl + N_2 + C_6H_5{-}C_6H_5$ entsteht, welches die beiden cyklischen Reste in durch Kohlenstoff vermittelter Bindung enthält. Endlich kann das Diazochlorid einer intramolekularen Reaction unterliegen, bei welcher Stickstoff als solcher abgespalten und z. B. nach der Gleichung $C_{10}H_7N_2Cl = N_2 + C_{10}H_7Cl$ gechlorter Kohlenwasserstoff gebildet wird. Möhlau und Berger fanden nun bei der Untersuchung fester, salzsaurer Salze von Diazokohlenwasserstoffen, dafs von den drei oben erwähnten Reactionen die letzte dann und zwar ausschliefslich Platz greift, wenn das Diazochlorid einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthält oder wenn, wie im Diazonaphtalinchlorid, der vorhandenen eine zweite cyklische Kohlenstoffkette angelagert ist, dafs im Allgemeinen aber die beiden letzten Reactionsweisen neben einander verlaufen, während die erste kaum zur Geltung kommt. Die Untersuchungen wurden derart vorgenommen, dafs das Diazochlorid, meist unter Zusatz von etwas synthetischem Aluminiumchlorid [2]), mit einem Ueberschufs der cyklischen Verbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt wurde. Auf diese Weise erhielten sie bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzol im Ueberschufs *Diphenyl* und *Chlorbenzol*, bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Toluol *Chlor-*

---

[1]) Ber. 26, 1994. — [2]) JB. f. 1892, S. 1093; F. Stockhausen und S. Gattermann, Ber. 25, 3521.



benzol und ein Gemisch von *o-* und *p-Phenyltolyl.* Reines o- und p-Phenyltolyl durch Einwirkung von Diazo-o-toluolchlorid bezw. Diazo-p-toluolchlorid auf Benzol zu erhalten, gelang nicht, da ausschliefslich o- und p-Chlortoluol hierbei gewonnen wurden. Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl verlief unter Bildung von *Chlorbenzol*, *p-Diphenylbenzol* und *Isodiphenylbenzol*, und die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin unter Bildung von *Chlorbenzol* und *α-* und *β-Phenylnaphtalin.* Bei der Einwirkung von β-Diazonaphtalinchlorid auf Benzol wurde *β-Chlornaphtalin* gebildet. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophen entstand *β-Phenylthiophen*, $C_{10}H_8S$. Dasselbe ist von dem von Kues und Paal [1]) beschriebenen α-Phenylthiophen wesentlich verschieden, es bildet silberglänzende, bei 56 bis 57° schmelzende Blättchen, siedet bei 254°, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen, aber von demjenigen des α-Phenylthiophens verschiedenen, aromatischen Geruch. Es ist unlöslich in kaltem, spurenweise löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliefslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in gleicher Weise wie das α-Phenylthiophen rothorange gefärbt und in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, aus welcher Lösung durch Wasser das unveränderte β-Phenylthiophen wieder ausgefällt wird. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Pyridin wurde die Bildung von *α-* und *γ-Phenylpyridin* und endlich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Chinolin die Bildung von *Bz.1-(o)-Phenylchinolin* nachgewiesen. *Wt.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. I. [2]). — Vaubel untersucht eine Reihe von Benzolderivaten in Bezug auf ihr Verhalten gegen nascirendes Brom, indem er die wennmöglich wässerige Lösung mit KBr und Schwefelsäure versetzt, und Kaliumbromat bis zur bleibenden Bromreaction hinzusetzt. Während Phenol bekanntlich Br in zwei Ortho- und in Parastellung aufnimmt, die Kresole soviel Brom aufnehmen, als von diesen drei Stellungen unbesetzt sind, wurden Brenzcatechin und Hydrochinon in dieser Weise nur oxydirt, Resorcin dagegen in ein Tribromderivat verwandelt. Anilin und die Toluidine verhalten sich ganz entsprechend, m-Phenylendiamin nimmt 3 Atome Brom auf, p-Phenylendiamin scheint Anilinschwarz zu bilden, unter Abspaltung von Hydroxyl-

---

[1]) JB. f. 1886, S. 1230 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 48, 75—79.

amin. Die m-Amidobenzolsulfosäure nimmt schnell 2 Atome, langsamer noch 1 Atom Brom auf; die Sulfanilsäure bildet 2,6-Dibromsulfanilsäure. Der Eintritt von Br geschieht also in o- und p-Stellung von OH und NH_2. Er wird erleichtert durch m-Stellung dieser Gruppen, erschwert jedoch, wenn sich je zwei dieser Gruppen in o- oder p-Stellung befinden. *Mg.*

W. Hosaeus[1]) untersuchte im Hinblick auf die Arbeit von G. Goldschmidt[2]) über die Einwirkung von Natrium auf m- und p-Dibrombenzol die *Einwirkung von Natrium auf o-Dibrombenzol*. Das *o-Dibrombenzol* wurde nach den Angaben von F. Schiff[3]) in der Weise erhalten, daſs Monobrombenzol allmählich in die sechs- bis siebenfache Menge durch Eis gekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 eingetragen, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fällt zuerst p-Nitrobrombenzol vom Schmelzp. 127° und danach erst die bei 41° schmelzende Orthoverbindung aus. Das p-Nitrobrombenzol (94 g) wurde durch 50stündiges Erhitzen mit sublimirtem Eisenchlorid (4 g) und Brom (11,2 g) im geschlossenen Rohre auf 90° gemäſs den Angaben von Scheufelen[4]) in das in gelblich weiſsen Blättchen und Nadeln vom Schmelzp. 59° krystallisirende Dibromnitrobenzol umgewandelt, und dieses mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure zu Dibromanilin reducirt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben von Körner[5]) bei 80,4° gefunden wurde. Das Dibromanilin wurde in kaltem Alkohol gelöst, die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure und etwas mehr als die berechnete Menge Aethylnitrit hinzugegeben, längere Zeit am Rückfluſskühler gekocht und nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Rückstande das o-Dibrombenzol durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Die Einwirkung von Natrium auf das o-Dibrombenzol wurde ganz in derselben Weise wie beim m- und p-Dibrombenzol vorgenommen, indem das o-Dibrombenzol in mit Chlorcalcium und Natrium völlig getrocknetem Aether gelöst, so lange am Rückfluſskühler mit drahtförmigem Natrium gekocht wurde, als noch Einwirkung zu bemerken war. Nach 200stündiger Einwirkung wurde von dem Niederschlage abfiltrirt, derselbe bis zur völligen Oxydation des noch vorhandenen Natriums mit wasserhaltigem Aether behandelt, die ätherische Lösung durch Destillation von Aether befreit, der

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 323. — [2]) JB. f. 1886, S. 632 ff. — [3]) JB. f. 1890, S. 886 ff. — [4]) JB. f. 1885, S. 583. — [5]) JB. f. 1875, S. 305.

Rückstand in Benzol gelöst, und die Benzollösung in die acht- bis zehnfache Menge Alkohol unter Rühren eingegossen, wodurch ein gelber amorpher Körper niedergeschlagen wurde, welcher durch zweimaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. So gereinigt stellt der Körper ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen im Röhrchen bei 245° zu sintern beginnt, sich hierauf bald dunkel färbt und bei 280 bis 290° schmilzt. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $C_{78}H_{52}Br_2$ und entsteht hiernach also bei der Einwirkung von Natrium auf o-Dibrombenzol der Hauptsache nach derselbe Körper, wie bei der Einwirkung von Natrium auf m- und p-Dibrombenzol. Die Constitution dieses Körpers wäre durch die kettenförmige Aneinanderreihung von 13 in der Orthostellung mit einander verbundenen Phenylenen zu erklären, von denen die beiden endständigen noch je ein Bromatom ebenfalls in der Orthostellung mit dem an dieses Phenylen verknüpften Phenylen enthalten. Der Körper $C_{78}H_{52}Br_2$ wäre demnach als ein *o-Tridekaphenylendibromid*, $Br(C_6H_4)_{13}Br$, zu bezeichnen. Er wird durch Natrium nicht weiter angegriffen, und es gelingt auf diese Weise also nicht, eine Verbindung mit doppelter Zahl von Kohlenstoffatomen aus ihm zu gewinnen. Mit der Verknüpfung von 13 Phenylenen hat die Reaction ihre Grenze erreicht. Aus den Versuchen geht hervor, dafs das Endreactionsproduct der Einwirkung von Natrium auf die drei isomeren Dibrombenzole aus drei isomeren Körpern von der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ besteht. Die Frage, weshalb in allen drei Fällen gerade Verbindungen mit 13 Benzolkernen entstehen, mufs vorläufig noch offen bleiben. *Wt.*

Giuseppe Plancher[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das p-Chlorbromcymol und seine Oxydationsproducte. Er erhielt das *p-Chlorbromcymol* aus dem schon von Mazzara[2]), Claus und Hirsch[3]), sowie auch von Fileti und Crosa[4]) beschriebenen Di-p-bromthymol. Dasselbe (4 Mol.) wurde mit Phosphorpentachlorid zwei Stunden auf 160 bis 180° und schliefslich noch einige Zeit auf 200° erhitzt, das Reactionsproduct mit wässeriger Sodalösung behandelt und mit Wasserdampf destillirt, wobei das gebildete p-Chlorbromcymol übergeht, während im Rückstande sich Tribromthymylphosphorsäureäther befindet. Das so gewonnene *p-Chlorbromcymol* zeigte bei 750,86 mm Druck den

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 68. — [2]) JB. f. 1888, S. 1475 ff. — [3]) JB. f. 1888, S. 942 ff. — [4]) JB. f. 1888, S. 945 ff. und 947 ff.

Siedep. 259 bis 261°. Der daneben sich bildende *Tribromthymylphosphorsäureäther*, $PO(OC_{10}H_{12}Br)_3$, krystallisirt aus einem Gemisch von Aether (1 Thl.) und Alkohol (2 Thle.) in undurchsichtigen, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation von p-Chlorbromcymol (10 g) mit concentrirter Salpetersäure (60 g) und Wasser (120 g) wurde ein Gemisch von Chlorbromcuminsäure, Chlorbrom-p-toluylsäure und Chlorbromterephtalsäure erhalten, wovon die *Chlorbromcuminsäure* in nicht völlig reinem Zustande bei 124 bis 128° schmilzt, die *Chlorbrom-p-toluylsäure*, $C_8H_6O_2BrCl$, schöne, seideglänzende, äufserst feine, bei 187 bis 188° schmelzende Nadeln bildet und die *Chlorbromterephtalsäure*, $C_8H_4O_4BrCl$, in langen, glänzenden, bei 304 bis 306° (corr. 308 bis 310°) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute an Chlorbromterephtalsäure wird erheblich erhöht, wenn das Chlorbromcymol (1 Thl.) mit Salpetersäure (20 Thle.) vom spec. Gew. 1,15 zwölf Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt wird. Der *Chlorbromterephtalsäure-Diäthyläther*, $C_{12}H_{12}O_4BrCl$, schmilzt bei 115 bis 116,5°. Zur Gewinnung gröfserer Mengen des p-Chlorbromcymols empfiehlt es sich, dasselbe durch Bromirung des aus dem Thymol resultirenden Chlorcymols darzustellen. *Wt.*

Frederick Fox. Condensation des Orthochlor-Benzotrichlorids durch Metalle [1]). — In das aus o-Toluidin erhaltene o-Chlortoluol wurde bei einer ständigen Temperatur von 130° Chlor eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Der entstandene Krystallbrei ergab beim Destilliren drei Fractionen, von denen die von 258 bis 260° übergehende vollkommen erstarrte. Die nicht vollkommen in Trichlorid verwandelten Antheile wurden nochmals bei 130° mit Chlor behandelt und lieferten neue Mengen des krystallinischen Productes. Das entstandene o-Chlorbenzotrichlorid, $C_6H_4Cl.CCl_3$, ist rein weifs und schmilzt bei 29 bis 30°. 40 g des o-Chlorbenzotrichlorids wurden in 60 g Benzol gelöst und mit 30 g pulverförmigen Kupfers 25 Stunden am Rückflufsküler gekocht. Der nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Krystallbrei liefs auf porösem Thon eine gelbliche Krystallmasse in einer Menge von 22,5 Proc. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Beim Umkrystallisiren desselben aus warmem Benzol scheiden sich zunächst Nadeln vom Schmelzp. 172° ab, aus der Mutterlauge wurden noch mehr dieser Nadeln gewonnen, gleichzeitig aber auch rhombische Täfelchen, welche bei 125 bis 126° schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleum-

[1]) Ber. 26, 653—656.

äther konnten die mechanisch nicht trennbaren Krystallisationen geschieden werden. Die beiden Körper sind die isomeren *Di-orthochlortolandichloride*, $C_6H_4Cl.CCl:CCl.C_6H_4Cl$. Die tafelförmigen Krystalle waren noch nicht völlig rein. Sie erhöhten nach einstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilösung und darauf folgendem Umkrystallisiren aus Petroleumäther ihren Schmelzp. auf 128 bis 128,5°. 100 Thle. Petroleumäther lösten bei gleicher Zimmertemperatur 0,3546 Thle. der höher und 1,9881 Thle. der niedriger schmelzenden Modification. Im Vacuum destilliren beide Isomere unverändert, das bei 172° schmelzende bei 209°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht jede Modification theilweise in die isomere über. Das Product vom Schmelzp. 172° destillirt bei 354°. Aus dem Destillat von 7,4 g des Körpers wurden 4,7 g Nadeln und 2,7 g Tafeln vom Schmelzp. 116 bis 126° gewonnen. Das Product vom Schmelzp. 125 bis 126° destillirte zwischen 353 und 356°. Das Destillat aus 4,2 g gab nur 0,8 g der bei 172° schmelzenden Nadeln. Beide Di-o-dichlortolandichloride gehen in dasselbe *Di-o-dichlortolan* über, wenn man sie mit gereinigtem Zinkstaub acht Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Das erhaltene Product destillirte unter 70 mm Druck gröfstentheils bei 249°. Das erstarrte Destillat zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzp. 89°. Nach Analogie mit den Tolandichloriden und -dibromiden ist die höher schmelzende der beiden Verbindungen die plansymmetrische, die niedriger schmelzende die centrisymmetrische:

$(C_6H_4Cl).C.Cl$	$(C_6H_4Cl).C.Cl$
$(C_6H_4Cl).C.Cl$	$ClC.(C_6H_4Cl)$
Schmelzp. 172°.	Schmelzp. 129°.

Dies bestätigte sich auch durch Versuche, welche über die Geschwindigkeit der Entchlorung durch Zinkstaub angestellt wurden. Von der plansymmetrischen Modification wurde unter gleichen Umständen ein gröfserer Betrag entchlort, als von der centrisymmetrischen. Beide isomere Modificationen entstehen neben einander bei der Chlorirung des Di-o-dichlortolans. Die aus dem chlorirten Product auf angegebenem Wege abgeschiedene centrisymmetrische Modification wird im Zustande völliger Reinheit gewonnen und zeigt den Schmelzp. 129°. *Hr.*

Augustus Herman Gill. Ueber Condensation des Orthochlorbenzalchlorids durch Metalle[1]). — o-Chlorbenzalchlorid

[1]) Ber. 26, 649—652.

wurde nach dem Verfahren von Gasiorowski und Wayss[1]) durch Chloriren des aus o-Toluidin erhältlichen o-Chlortoluols beim Siedepunkte desselben in guter Ausbeute erhalten. Dasselbe ist ein wasserhelles Oel vom Siedep. 228,5° und spec. Gew. 1,399. Es wird durch Metalle auffallend schwer angegriffen. Am vortheilhaftesten ist die Verwendung staubförmigen Silbers, mit welchem das mit Methylalkohol verdünnte o-Chlorbenzalchlorid in geschlossenen Gefäfsen auf 95° erhitzt wurde. Man erhält auf diese Weise farblose, rhombische Krystalle von *Di-o-dichlorstilbendichlorid*, $C_6H_4Cl.CHCl.CHCl.C_6H_4Cl$, welche bei 170,5° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in absolutem Methyl- und Aethylalkohol und Petroleumäther. Die Ausbeute beträgt nur etwa 8 Proc. vom Gewicht des angewandten o-Chlorbenzalchlorids. Aus dem Dichlorid wird das *Di-o-dichlorstilben* durch Erhitzen mit reducirtem staubförmigem Kupfer auf 100 bis 105° erhalten. Das hauptsächlich um 220° übergehende Destillat erstarrt krystallinisch und liefert aus Toluol farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 97°, welche leicht von Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, reichlich von Alkohol, schwer von Petroleumäther gelöst werden. Die Ausbeute betrug bis zu 12 Proc. des verwendeten Ausgangsmateriales. Die Erwartung, durch Herausnahme der beiden Chloratome das Dichlorstilben in Phenanthren überführen zu können, ist nicht erfüllt worden. Durch Einwirkung von Chlorgas in Chloroformlösung wird das Di-o-dichlorstilben wieder in das beschriebene Dichlorid übergeführt. Di-o-dichlorstilbendichlorid wird durch Erhitzen auf 100° mit etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali in *Di-o-dichlormonochlorstilben*, $C_6H_4Cl.CH:CCl.C_6H_4Cl$, übergeführt, welches aus Aether und Alkohol in Schüppchen vom Schmelzp. 66° erhalten wurde. Durch weitere Einwirkung sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung wird das aus Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln krystallisirende *Di-o-dichlortolan*, $C_6H_4Cl.C:C.C_6H_4Cl$, vom Schmelzp. 88 bis 89° erhalten. *Hr.*

A. Töhl und R. Eckel. Reactionen des Jodmesitylens[2]). — Die bekannte umlagernde Einwirkung der Schwefelsäure auf halogenirte Benzolkohlenwasserstoffe wurde in Bezug auf das Jodmesitylen untersucht. Beim Schütteln von Jodmesitylen mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur schied sich aus der dunkel gefärbten Mischung ein krystallinisches Pulver aus. Nach 12 Stunden wurde das Gemisch

[1]) JB. f. 1885, S. 725 ff. — [2]) Ber. 26, 1099—1104.



in Eiswasser eingetragen, filtrirt und der Rückstand mit thioschwefelsaurem Natrium gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *Dijodmesitylen* scheidet sich aus heifsem Alkohol in langen, gelblich weifsen, stark lichtbrechenden, spröden Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 83° aus. Es ist leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Petroleumäther. In der abfiltrirten schwefelsauren Lösung konnte nur Mesitylensulfosäure mittelst des Baryumsalzes und des bei 142° schmelzenden Mesitylensulfamids nachgewiesen werden. — Wird Jodmesitylen mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so entwickelt sich bald schweflige Säure und aus dem dunkel gewordenen Gemische scheidet sich ein schweres Pulver ab, welches sich als *Trijodmesitylen* erwies. Aus Benzol wird es in derben, gelblich weifsen Prismen vom Schmelzp. 208° erhalten. Es ist in Alkohol und Aether äufserst schwer löslich, leichter in Benzol und Toluol. In der abfiltrirten Schwefelsäurelösung war Mesitylensulfonsäure nachweisbar, eine jodirte Sulfonsäure schien nicht entstanden zu sein. Das Dijodmesitylen wird von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen, dagegen von rauchender Schwefelsäure leicht in Trijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure umgewandelt. — Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Monojod- sowohl wie auf Dijodmesitylen entsteht dagegen *Jodmesitylensulfonsäure*; im ersten Falle neben derselben noch Mesitylensulfonsäure und Dijodmesitylen, im zweiten Falle aufer diesen Producten noch Trijodmesitylen. Das *jodmesitylensulfonsaure Baryum*, $[C_6H.(CH_3)_3.J.SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet sehr schwer lösliche blätterige Krystalle, die im Exsiccator allmählich 1 Mol. Wasser verlieren. Das sehr schwer lösliche *Bleisalz* ist wasserfrei und läfst sich auch aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. *Jodmesitylensulfamid* bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 156°. — Die Producte der Einwirkung von concentrirter, von rauchender Salpetersäure und von Salpeterschwefelsäure auf Jodmesitylen entstehen stets unter Jodabscheidung. Sie sind zwar schön krystallisirende Körper, besitzen aber keine constante Zusammensetzung. Behandelt man Jodmesitylen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so kann die Bildung weifser Flocken beobachtet werden. Der abfiltrirte Körper wurde aus Aceton umkrystallisirt und erwies sich als *Dinitrojodmesitylen*, welches bei 205 bis 206° schmolz. — Durch ein Gemisch von concentrirter und rauchender Salpetersäure wird Dijodmesitylen glatt in *Nitrodijodmesitylen* übergeführt, welches schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich ist und feine weifse Nadeln vom Schmelzp. 183° bildet. — Aus Trijodmesitylen

wird durch rauchende Salpetersäure Jod abgeschieden. Es scheinen bei diesem Vorgange die Jodatome nach und nach durch Nitrogruppen ersetzt zu werden. Bei längerem Erwärmen von Trijodmesitylen mit Salpeterschwefelsäure im Wasserbade wurde *Trinitromesitylen* vom Schmelzp. 230° erhalten. — Schwefelsäurechlorhydrin wirkt auf Jodmesitylen chlorirend, indem es nach mehrtägiger Einwirkung dasselbe unter Abscheidung von Jod in *Trichlormesitylen* überführt. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 205°. — Durch Einwirkung genügender Mengen von Chlor auf Lösungen von Monojodmesitylen sowohl wie von Dijodmesitylen erhält man schliefslich Trichlormesitylen. Von den Zwischenproducten kann leicht durch Einleiten der richtigen Menge Chlor in die Petroleumätherlösung von Monojodmesitylen das *Dichlorjodmesitylen* in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 183°, und ebenso aus Dijodmesitylen das *Chlordijodmesitylen* in weifsen, in Alkohol schwer löslichen Nädelchen vom Schmelzp. 167° gewonnen werden.

Hr.

A. Töhl und E. Bauch. Ueber das aus Jodmetaxylol durch Schwefelsäure entstehende Dijodxylol und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure [1]). — Die Constitution des bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Jod-m-xylol entstehenden festen Dijodxylols [2]) wurde in der Weise festgestellt, dafs der durch die Fittig'sche Synthese aus dem Dijodxylol gebildete Kohlenwasserstoff als Durol charakterisirt wurde und zwar durch seinen Schmelzp. 79° und sein bei 202° schmelzendes Bromderivat. Demnach kommt dem Dijod-m-xylol die symmetrische Constitution $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{J}\overset{6}{J}$ zu. Die bei der Darstellung des Dijodxylols erhaltene Jodxylolsulfonsäure [3]), $C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{J}(S\overset{6}{O}_3H)$, wurde durch nachstehende Verbindungen näher charakterisirt: *Jodxylolsulfonsaures Natrium*, $C_6H_2(CH_3)_2J(SO_3Na) + 2H_2O$, seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln; *Jodxylolsulfochlorid*, derbe Krystalle vom Schmelzp. 74°, leicht löslich in Aether; *Jodxylolsulfamid*, sternförmig gruppirte Nadeln aus Weingeist vom Schmelzp. 176°; *Jodxylolsulfanilid*, feine, weifse, an der Luft allmählich roth werdende Nadeln vom Schmelzp. 153°. Auf ähnliche Weise, wie das symmetrische Dibrommetaxylol [3]) von rauchender Schwefelsäure zu Sulfonsäure gelöst wird, gelang es, die Sulfonsäure des Dijodxylols zu erhalten. Das letztere löst sich bei

---

[1]) Ber. 26, 1105—1108. — [2]) JB. f. 1890, S. 907. — [3]) Ber. 11, 1524.



Behandlung mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur allmählich unter Braunfärbung und Entwickelung schwefliger Säure auf, während ein bräunliches Pulver sich abzuscheiden beginnt. Das nach sechs Tagen über Glaswolle abgesaugte Pulver wurde mit Wasser und Alkohol zur Entfernung der färbenden Verunreinigungen ausgekocht. Aus heifsem Benzol, Toluol oder Eisessig krystallisirt es in weifsen, seideglänzenden Nadeln. Dieser bei 128° schmelzende Körper ist *Tetrajodmetaxylol*, da bei der leichten Uebertragbarkeit des Jods eine Wanderung der Methylgruppen nicht anzunehmen ist. Aus der vom rohen Tetrajodxylol abgesaugten Schwefelsäurelösung konnte durch Zusatz von Wasser eine *Dijodxylolsulfonsäure* abgeschieden werden, welche aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte, die ohne zu schmelzen oberhalb 100° sich zersetzten. *Dijodxylolsulfonsaures Natrium*, $C_6H(CH_3)_2J_2SO_3Na + 2H_2O$, bildet schöne Nadeln. Das wasserfreie *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heifsem Wasser fällt es in mikroskopischen Nadeln aus. Das *Sulfochlorid* krystallisirt aus Aether in derben, bei 85 bis 87° schmelzenden Krystallen. Das *Sulfamid* ist auch in heifsem Alkohol schwer löslich und bildet feine, verfilzte Nadeln, die unter Zersetzung bei 242 bis 245° schmelzen. Zur Bestimmung der Constitution der Sulfonsäure wurde das Natriumsalz mit starkem Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Das aus dem jodfreien Natriumsalz dargestellte Sulfamid erwies sich als das bei 137° schmelzende 1,3,4-Metaxylolsulfamid. Es leitet sich also die Sulfonsäure nicht von dem symmetrischen Dijodxylol ab, sondern es hat bei der Sulfonirung eine Verschiebung der Jodatome stattgefunden. Welche der drei möglichen Formeln der Sulfonsäure zukommt, konnte nicht ermittelt werden. — In der Schwefelsäurelösung, aus welcher die Dijodxylolsulfonsäure abgeschieden war, befinden sich noch jodärmere bezw. jodfreie Producte. Das aus dem Baryumsalz erhaltene Sulfamid schmolz bei 167°, der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisiren auf 173° erhöht werden, während die Mutterlauge niedriger schmelzende Producte enthielt. Es kann vermuthet werden, dafs ein Gemenge von dem bei 176° schmelzenden Monojodmetaxylolsulfamid und dem bei 137° schmelzenden Xylolsulfamid vorlag. *Hr.*

A. Töhl und A. Müller. Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure [1]). — Da

---

[1]) Ber. 26, 1108—1113.

beim Jod-, beim Brom- und beim Chlorpseudocumol durch Schwefelsäure Uebertragung der Halogenatome, bezw. Umlagerung der angewandten Producte stattfindet, so wurde auch das von Wallach und Heusler[1]) dargestellte symmetrische Fluorpseudocumol in dieser Richtung geprüft. Es bestätigte sich die Erwartung, daſs das *Fluorpseudocumol* keine Umlagerung erleiden würde. Fluorpseudocumol löst sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure leicht auf. Aus der Lösung kann durch Eis die *Sulfonsäure* ausgeschieden werden. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus ätherischer Lösung in groſsen, farblosen Tafeln vom Schmelzp. 115 bis 116°. Auch bei verlängerter Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, sowie bei Anwendung schwach rauchender Schwefelsäure wurde nur diese Sulfonsäure erhalten. Es wurden nachstehende Derivate der Sulfonsäure dargestellt. *Baryumsalz*, $[C_6H(CH_3)_3FSO_3]_2Ba + H_2O$, scheidet sich aus heiſser wässeriger Lösung in warzenförmigen Gebilden ab, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. *Natriumsalz*, $C_6H(CH_3)_3FSO_3Na + 4H_2O$, krystallisirt in Blättern, die bei 150° 4 Mol. Wasser verlieren. Das *Sulfonchlorid* krystallisirt aus Benzol in feinen, weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 36 bis 37°, das *Sulfamid* scheidet sich aus Alkohol in Nadeln ab, die bei 174° schmelzen. — Es war zu vermuthen, daſs durch weitere Ersetzung von Wasserstoffatomen im Fluorpseudocumol durch Halogen Körper entstehen würden, die sich der Schwefelsäure gegenüber ähnlich den Monosubstitutionsderivaten des Durols verhielten. Wird trockenes Chlor in reines, mit etwas Jod versetztes Fluorpseudocumol eingeleitet, bis die Ausscheidung eines festen Körpers beginnt, so kann das abgeschiedene Product nach dem Abdestilliren der Flüssigkeit durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 150° schmelzen. Es ist diese Substanz das *Dichlorfluorpseudocumol*, $C_6(CH_3)_3FCl_2$. Das zwischen 205 und 210° destillirende Chlorproduct wurde zur Reingewinnung mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfonirt. Aus einem Theile des öligen Sulfochlorids wurde das *Chlorfluorpseudocumolsulfamid*, $C_6(CH_3)_3FClSO_2NH_2$, als eine aus Alkohol in gelblichen, bei 171° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Die Hauptmenge des Sulfochlorids wurde in das *chlorfluorpseudocumolsulfosaure Natrium*, $C_6(CH_3)_3FClSO_3Na + H_2O$, übergeführt. Dieses bildet Blätter und ist verhältniſsmäſsig schwer löslich in Wasser. Aus dem reinen Natriumsalz

[1]) JB. f. 1887, S. 1912.

wurde das *Chlorfluorpseudocumol*, $C_6H(CH_3)_3FCl$, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhalten. Es ist eine bei 205° siedende, beim Abkühlen erstarrende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Chlorfluorpseudocumol bildet sich glatt die Sulfosäure. Dagegen wird beim Erhitzen der Lösung auf 100° die Ausscheidung eines festen Körpers in geringer Menge bewirkt. Die Ausscheidung wird reichlicher bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure und erweist sich als das oben beschriebene Dichlorfluorpseudocumol. Die wässerige Sulfosäurelösung enthält die Fluorpseudocumolsulfosäure, welche durch ihr Natriumsalz und ihr Sulfamid charakterisirt wurde. Aus 2 Mol. Chlorfluorpseudocumol entsteht demnach durch die Einwirkung von Schwefelsäure je 1 Mol. Dichlorfluorpseudocumol und 1 Mol. Fluorpseudocumolsulfosäure. — Die Gewinnung des *Bromfluorpseudocumols* geschah analog der des Chlorproductes. Neben dem *Dibromfluorpseudocumol*, welches aus Alkohol in schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 143 bis 144° krystallisirt, wurde ein flüssiges, bei 225 bis 230° übergehendes Product erhalten, welches zur Reinigung mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfonirt wurde. *Bromfluorpseudocumolsulfosaures Natrium* krystallisirt in Blättern, die 2 Mol. Wasser enthalten; das *Bromfluorpseudocumolsulfamid* bildet feine, verfilzte Nadeln, die bei 149° schmelzen. Das aus dem reinen Natriumsalz erhaltene Bromfluorpseudocumol zeigte bei längerer Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur dieselbe Umwandlung wie das Chlorproduct, es bildete sich Dibromfluorpseudocumol in der Schwefelsäurelösung als Ausscheidung, die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Fluorpseudocumolsulfosäure. — Zur Darstellung von Jodfluorpseudocumol wurde von dem *Nitrofluorpseudocumol* ausgegangen. Dies wurde neben *Dinitrofluorpseudocumol* (farblose Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 74 bis 76°) durch Eintragen von Fluorpseudocumol in ein Gemisch gleicher Theile rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure, Abscheiden mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf, als dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch erhalten, welches beim Abkühlen bei +5° krystallinisch erstarrt. Das aus dem Mononitroproduct durch Eisen und Essigsäure gebildete *Fluorpseudocumidin*, $C_6H(CH_3)_3FNH_2$, wurde durch Destillation mit Wasserdampf isolirt. Es bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die unter 0° nicht fest wird und sich in Säuren löst. Das sehr schwer lösliche *oxalsaure Salz* krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln. Das *Acetylderivat* bildet farblose, bei 118° schmelzende

Nadeln. Das *Jodfluorpseudocumol* durch Diazotirung des Amins in salzsaurer Lösung und Zersetzung des Diazosalzes mit Jodkalium erhalten, bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches beim Abkühlen unter 0° nicht erstarrt. Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet es sofort Zersetzung unter Abscheidung von Jod. *Hr.*

A. Töhl. Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride [1]). — Sulfurylchlorid wirkt auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe in ätherischer Lösung unter Bildung von Jodidchloriden ein. β-Jodnaphtalin, Jodbenzol, p-Jodtoluol, 1,3,4-Jod-m-xylol und Jodmesitylen wurden auf diese Weise in die entsprechenden, gut krystallisirenden Jodidchloride übergeführt. Die Reaction wird durch geringe Mengen Feuchtigkeit eingeleitet. *Hr.*

Robert Otto. Zur Kenntnifs der Reactionen des Jodbenzoldichlorids und des Jodosobenzols [2]). — Auf das Jodbenzoldichlorid wirken Mercaptane bezw. sulfinsaure Salze im Sinne der folgenden Gleichungen ein:

$$2\,RSH + C_6H_5JCl_2 = C_6H_5J + 2\,HCl + R_2S_2 \text{ und}$$
$$RSO_2H + C_6H_5JCl_2 = C_6H_5J + HCl + RSO_2Cl.$$

Die Chloratome des Jodbenzoldichlorids wirken also wie freies Chlor, indem unter Regeneration von Jodbenzol im ersten Falle Disulfide, im zweiten Falle Halogenanhydride von Sulfonsäuren entstehen. Aus Jodbenzoldichlorid und Thiophenol wurde Jodbenzol und Phenyldisulfid erhalten. Das bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Jodbenzoldichlorid entstehende Oel erwies sich als ein Gemenge von Benzolsulfonchlorid und Jodbenzol. Aehnlich wirkt Jodosobenzol auf Thiophenol ein, indem Jodbenzol und Phenyldisulfid gebildet wird:

$$2\,C_6H_5SH + C_6H_5JO = C_6H_5J + (C_6H_5)_2S_2 + H_2O.$$ *Hr.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnifs aromatischer Jodidchloride, der Jodoso- und Jodoverbindungen [3]). — *Phenyljodidchlorid* reagirt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure, unterchloriger Säure, Jodbenzol und Jodosobenzol nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5.JCl_2 + H_2O = C_6H_5.J + HCl + HOCl$$
$$C_6H_5.JCl_2 + H_2O = C_6H_5.JO + 2\,HCl.$$

Die sich bildende Salzsäure setzt der Umsetzung eine Grenze. Der Procefs beginnt jedoch aufs Neue, wenn die salzsäurehaltige

---

[1]) Ber. 26, 2949—2950. — [2]) Daselbst, S. 305—306. — [3]) Daselbst, S. 357—362.



Flüssigkeit von Tag zu Tag abgegossen und durch destillirtes Wasser ersetzt wird. Auf diese Weise wird der feste Rückstand mit Jodosobenzol angereichert. *Jodosobenzol* bildet sich bei Einwirkung von wässerigen Alkalilaugen auf das Phenyljodidchlorid, neben unterchlorigsaurem Salz und Jodbenzol:

$$C_6H_5.JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5.J + NaCl + NaOCl + H_2O$$
$$C_6H_5.JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5.JO + 2NaCl + H_2O.$$

Die unterchlorige Säure läfst sich in der alkalisch reagirenden Mutterlauge nachweisen, wenn man dieselbe ansäuert. Das Jodbenzol läfst sich dem Jodosobenzol durch Behandeln mit Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln entziehen. *Jodobenzol*. Dieser Körper, dessen Entstehung schon früher mitgetheilt worden ist[1]), wird in sehr schönen, weifsen, bei 236 bis 237° explodirenden Nadeln erhalten, wenn man Jodosobenzol mit Wasser aus einer Retorte destillirt. Die Wasserdämpfe führen nur das ölige Jodbenzol mit sich fort. Der Sauerstoff der Luft bewirkt die Oxydation. Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch das siedende Wasser fördert den Procefs. *p-Tolyljodidchlorid*, $CH_3.C_6H_4.JCl_2$, wird durch Chloriren von p-Jodtoluol in Chloroform und Tetrachlorkohlenstofflösung in zwei verschiedenen Formen erhalten. Aus Chloroformlösung wurden Nadeln gewonnen, deren Zersetzungspunkt bei 85° lag, aus Tetrachlorkohlenstoff dagegen Krystallkörner oder gut ausgebildete, von Rhomben begrenzte Krystalle, die erst bei 100 bis 118° sich zersetzten. Beide Verbindungen führen zu demselben Jodosotoluol und stellen deshalb wahrscheinlich physikalisch isomere Modificationen dar. Das p-Tolyljodidchlorid ist in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Eisessig löslich. *p-Jodosotoluol*, $CH_3.C_6H_4.JO$, wird durch Behandlung von p-Tolyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge gewonnen. Das als Nebenproduct entstehende, feste p-Jodtoluol wird den getrockneten rückständigen Massen mit Chloroform oder Benzol entzogen. Die mit Jodtoluol behaftete Verbindung explodirte mit geringem Geräusch bei 105 bis 108°; die durch Extraction gereinigte Substanz zersetzt sich erst bei 175 bis 178° unter lebhafter Gasentwickelung. Die gewöhnlichen Lösungsmittel nehmen den Körper nur in Spuren auf. Eisessig löst leicht unter Bildung eines in Krystallen anschiefsenden Acetates. Verdünnte Salpetersäure giebt ein in wohl ausgebildeten Säulen oder in Krystalldrusen zur Ausscheidung kommendes Nitrat, welches sich bei 90 bis 92° ohne Explosion

[1]) Ber. 25, 3500.

zersetzt. Aus den Lösungen des Acetates sowohl wie des Nitrates fällt Salzsäure das p-Tolyljodidchlorid aus. Jodosoverbindungen, welche kein zu negativ zusammengesetztes Radical enthalten, sind zweisäurige Basen. Sie zeigen eine grofse Analogie mit den Trialkylsulfinhydroxyden. Sollte es gelingen, die Dialkyljodidhydroxyde, $HO.JR_2$, darzustellen, so ist vorauszusehen, dafs dieselben starke einsäurige Basen sein werden. *p-Jodotoluol*, $CH_3.C_6H_4.JO_2$, wird wie das Jodobenzol aus der Jodosoverbindung durch Kochen in einer Retorte mit Wasser bei Luftzutritt erhalten. Aus der erkalteten wässerigen Lösung scheidet es sich in atlasglänzenden, langen, dünnen Lamellen aus. Die Verbindung explodirt bei 228° mit schwachem Knall. Nur Wasser und Eisessig lösen den Körper in einiger Menge. *o-Tolyljodidchlorid* krystallisirt wie die isomere Verbindung in Krystallkörnern, zersetzt sich bei 91° und ist leichter löslich als die Paraverbindung. *o-Jodosotoluol* bildet sich bei Behandlung des Jodidchlorids mit verdünnter Natronlauge schneller als die Paraverbindung. Es ist wie die bis jetzt dargestellten Jodosoverbindungen amorph und gleicht ihnen auch im Geruch. Es explodirt mit schwachem Knall bei ungefähr 178°. Eisessig und Salpetersäure führen bei der Auflösung der Base zu den entsprechenden Salzen. Das *o-Jodotoluol*, wie die Paraverbindung zu gewinnen, ist nicht so krystallbildungsfähig als diese. Es explodirt bei 210° und löst sich etwas in Alkohol. *p-Bromjodosobenzol*, $Br.C_6H_4.JO$, ist eine amorphe, hellgelbe Substanz, die bei 185° sich zu zersetzen beginnt; im unreinen Zustande explodirt sie schwach bei 130°. Sie bildet ein Acetat und auch ein Nitrat, welches in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 96 bis 97° unter Zersetzung schmilzt. *p-Bromjodobenzol*, $Br.C_6H_4.JO_2$, bildet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser beim Kochen schwerer als die bis jetzt dargestellten Jodoverbindungen. Aus Eisessig krystallisirt es in weifsen, wohl ausgebildeten Blättchen, deren Explosionspunkt bei 240° liegt. *p-Nitrojodosobenzol*, $(NO_2).C_6H_4.JO$, entsteht aus dem schön krystallisirenden p-Nitrophenyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge, besitzt eigelbe Farbe und explodirt schon bei 78°. *Hr.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnifs der Jodoso- und Jodoverbindungen[1]). Die Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol durch Kochen mit Wasser findet auch bei Ausschlufs des Luftsauerstoffs quantitativ nach folgender Gleichung statt:

$$2C_6H_5.JO = C_6H_5.JO_2 + C_6H_5.J.$$

[1]) Ber. 26, 1307—1313.



Das Jodosobenzol wird in einer Retorte mit destillirtem Wasser im Kohlensäurestrome so lange gekocht, bis es in Lösung gegangen ist. Jodbenzol destillirt über und das Jodobenzol befindet sich in der wässerigen Lösung. Jodosobenzol setzt sich mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium nicht vollständig um, wohl aber ist eine titrimetrische Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes möglich, wenn zu der Jodkaliumlösung Essig- oder Salzsäure hinzugefügt wird. *Chromsaures Jodosobenzol (Phenyljodmonochromat)*, $C_6H_5 . J<{}^{O}_{O}>CrO_2$, scheidet sich mit gelber Farbe aus, wenn in eine Eisessiglösung von Jodosobenzol eine Eisessig-Chromsäurelösung eingetröpfelt wird. Es ist im Ueberschuſs der Eisessigchromsäurelösung löslich und fällt aus der so erhaltenen Lösung auf Zugabe von Jodosoacetatlösung wieder aus. Das Chromat nimmt beim Trocknen eine orangerothe Färbung an. Die trockene Verbindung explodirt zwischen 66 bis 67°, löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe und fällt beim Erkalten in sehr fein krystallinischem Zustande wieder aus. Aus einer mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Jodkaliumlösung vermag das Chromat 5 Atome Jod, entsprechend 5 Aequivalenten Sauerstoff, freizumachen. *Salpetersaures Jodosobenzol*, $C_6H_5 . J(O_3N)_2$, wird in ausgezeichnet ausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten, wenn man Jodosobenzol in Eisessig auflöst, das Acetat mit verdünnter Salpetersäure versetzt und darauf die Flüssigkeit verdunsten läſst. Beckenkamp hat eine genaue Untersuchung dieser Krystalle ausgeführt, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird. Das Jodobenzol wird in wässeriger Lösung durch Salzsäure in salzsaures Jodosobenzol (Phenyljodidchlorid), welches ausfällt, übergeführt und es entwickelt sich Chlor nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . JO_2 + 4HCl = C_6H_5 . JCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Diese Umsetzung ist quantitativ und es läſst sich darauf eine jodometrische Bestimmung des Sauerstoffgehaltes gründen, wenn die Reaction in einer mit Eisessig und rauchender Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung vorgenommen wird. Sowohl die Jodo- als auch die Jodosoverbindungen scheiden aus angesäuerter Jodkaliumlösung eine dem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge von Jod ab. Jodobenzol setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd in der Weise um, daſs es in Jodbenzol verwandelt wird und das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffabgabe gänzlich reducirt wird:

$$C_6H_5 . JO_2 + 2H_2O_2 = C_6H_5 . J + 2H_2O + O_4.$$

Ebenso wird Jodobenzol beim Erhitzen mit wässeriger Chromsäurelösung zu ölförmigem Jodbenzol reducirt. Aus einer Eis-

essiglösung des Jodobenzols fällt beim Zusetzen von Eisessig-Chromsäurelösung sofort ein gelber Niederschlag aus, von welchem nicht festgestellt wurde, ob er mit dem oben erwähnten Chromat des Jodosobenzols identisch ist. *m-Nitrophenyljodidchlorid*, $C_6H_4(NO_2)JCl_2$, in bekannter Weise dargestellt, krystallisirt in grofsen, schönen, gelben Plättchen, zersetzt sich bei ungefähr 100 bis 102° unter starkem Aufschäumen und löst sich in Chloroform, Benzol und Aether, beim Auflösen in Eisessig und Alkohol tritt Zersetzung ein. *m-Nitrojodosobenzol*, $C_6H_4(NO_2).JO$, entsteht beim Behandeln des Nitrophenyljodidchlorids mit verdünnter Natronlauge. Es ist gelblich und besitzt den Geruch der Jodosoverbindungen und ist wie diese fast unlöslich in Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol. Es zersetzt sich bei 190 bis 195° ohne Knall, nachdem es schon bei 180° angefangen hat, zu sintern. Es wird von Eisessig leicht gelöst zu *m-Nitrojodosobenzolacetat*, $C_6H_4(NO_2).J(O_2C_2H_3)_2$, welches in schwach gelblich gefärbten Säulen krystallisirt und bei 150 bis 155° unzersetzt schmilzt. *m-Nitrojodosobenzolmonochromat*, $C_6H_4(NO_2).J:O_4Cr$, bildet ein fein krystallinisches rothes Pulver, das bei 95° mit schwachem Knall explodirt. *m-Nitrojodobenzol*, $C_6H_4(NO_2).JO_2$, wird durch Kochen von m-Nitrojodosobenzol mit Wasser erhalten. Das dabei entstehende m-Nitrojodbenzol geht zum Theil mit den Wasserdämpfen über. Aus der gelblichen, wässerigen Lösung krystallisirt das m-Nitrojodobenzol in schmalen, dünnen, fast farblosen Lamellen. Auch kochender Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel für die Verbindung, die aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden kann. Sie explodirt mit starkem Knall bei 215°. *Hr.*

Paul Askenasy und Victor Meyer. Ueber die Jodosoverbindungen [1]). — Auf briefliches Ansuchen des Herrn Willgerodt hatte V. Meyer demselben die Versuche zur Darstellung des Jodosobenzols aus dem Dichlorid, $C_6H_5.JCl_2$, überlassen. Der auffallende Gegensatz im Verhalten des von Willgerodt [2]) dargestellten Jodosobenzols zu dem der Jodosobenzoësäure veranlafste die Prüfung der Willgerodt'schen Angaben, wobei sich herausstellte, dafs ebensowohl das Jodosobenzol wie das Jodobenzol aus angesäuerter Jodkaliumlösung genau die ihrem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge Jod frei machen. Die abweichenden Angaben Willgerodt's sind vielleicht dadurch zu erklären, dafs er es unterliefs, die Jodkaliumlösung mit Essigsäure anzu-

[1]) Ber. 26, 1354—1370. — [2]) Ber. 25, 3495.

säuern. Desgleichen wurde nachgewiesen, dafs die Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol nicht durch Einwirkung des Luftsauerstoffs bewirkt wird, sondern dafs bei höherer Temperatur ein Theil des Jodosobenzols den anderen gemäfs der Gleichung: $2\,C_6H_5.JO = C_6H_5.JO_2 + C_6H_5J$, oxydirt. In Folge dessen ist auch die Angabe Willgerodt's, nach welcher für Jodoso- und Jodobenzol besondere Zersetzungstemperaturen angegeben werden, dahin richtig zu stellen, dafs Jodosobenzol überhaupt in dem erhitzten Schmelzpunktsröhrchen nicht mehr vorhanden ist, sondern in Jodobenzol übergegangen ist, welches dann oberhalb 200° explodirt. Bezüglich der Darstellung des Jodosobenzols sei noch bemerkt, dafs dieselbe am besten durch mehrstündiges Verreiben des Jodidchlorids mit Natronlauge erfolgt. Der Schmelzpunkt der Jodosobenzoësäure wurde zuerst bei 209°, dann bei 211°, später bei 226° beobachtet, ja ein mit Kaliumpermanganat behandeltes Präparat schmolz bei 233°. Dies liefs vermuthen, dafs es zwei isomere Säuren gäbe. Doch geben die niedrig schmelzende und die hoch schmelzende das gleiche Acetylderivat. Ganz reine, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte o-Jodbenzoësäure erzeugt sofort rein weifse, bei 226° schmelzende Säure. Da die Säure beim Schmelzen totale Zersetzung unter Gasentwickelung erleidet, so ist von den Schmelzpunktsbestimmungen völlige Schärfe überhaupt nicht zu erwarten. Folgende Darstellungsweisen der Jodosobenzoësäure werden beschrieben: 1. Möglichst reine o-Jodbenzoësäure (1 g) wird mit 14 ccm rauchender Salpetersäure übergossen und noch einige Zeit bis auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur erwärmt. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, und der abgesaugte und gewaschene Niederschlag aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt. 2. 2 g feingepulverte o-Jodbenzoësäure werden mit 40 ccm einer Permanganatlösung, welche auf 100 Thle. Wasser 2,3 Thle. festes Salz enthält, und mit 30 ccm 12 proc. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis der emporsteigende Schaum durch die sich ausscheidende Jodososäure zu stehen anfängt. Alsdann fügt man 280 ccm heifsen Wassers hinzu, kocht $^1/_2$ Minute und filtrirt die heifse Flüssigkeit. Aus dem schwach gelb gefärbten Filtrat scheidet sich 1,5 g fast farblose Jodososäure ab. 3. 1 g o-Jodbenzoësäure wird in 20 ccm Chloroform suspendirt und $^1/_2$ Stunde lang ein lebhafter Strom trockenen Chlors eingeleitet. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende, gelb gefärbte Dichlorid wird kurze Zeit mit Natronlauge gekocht, wobei es in Lösung geht. Nach dem Ansäuern

mit Schwefelsäure erhält man sofort reine, weiſse Jodosobenzoësäure vom Schmelzp. 226°. Die Jodosobenzoësäure ist in kaltem Wasser äuſserst schwer und auch in Aether nur spurenweise löslich. Sie löst sich in Alkalien und Soda mit intensiv gelber Farbe und wird durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. Gleichwohl ist sie eine sehr schwache Säure. Aus der Lösung ihres Baryumsalzes wird sie durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Mit diesem Charakter als schwache Säure stimmt das von Ostwald untersuchte Leitungsvermögen überein. Derselbe fand $K = 0{,}00006$, während für o-Jodbenzoësäure $K = 0{,}132$ sich ergab. Die Constante der Jodosobenzoësäure ist viel kleiner als die der schwächsten Carbonsäure, die um 0,0013 liegt. Da, wie Willgerodt entdeckte, Jodosobenzol eine Base ist, so wird verständlich, daſs die die basische Gruppe –J:O enthaltende Jodosobenzoësäure eine äuſserst schwache Säure ist. Das *Natriumsalz*, durch längeres Kochen von Sodalösung mit einem Ueberschuſs der Säure erhalten, hinterbleibt in Gestalt eines gelben Firniſs. Das *Calciumsalz* ist amorph und reagirt, wie das Natriumsalz, stark alkalisch. Das *Baryumsalz* gleicht dem Calciumsalze. Das *Silbersalz* bekommt man aus der Lösung des Natrium- oder Calciumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat als einen gelben, nach dem Trocknen äuſserst explosiven Niederschlag. Folgende Fällungen wurden dargestellt: Kupfer- und Nickelsalz hellgrün; Blei- und Quecksilbersalz hellgelb; Zink- und Mangansalz weiſs; Eisenoxydsalz gelb. Es gelang nicht, den Ester der Säure zu gewinnen. Beim Einleiten von Salzsäure in die in Alkohol suspendirte Säure entwickelt sich Chlor und es entsteht o-Jodbenzoësäureester. Das trockene Silbersalz zersetzt sich oder verpufft beim Kochen mit Methyljodid. Auch aus dem *Dichlorid* des *o-Jodbenzoësäureäthers*, $C_6H_4<^{COOC_2H_5}_{JCl_2}$, welches durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des o-Jodbenzoësäureesters in schönen, gelben Krystallen erhalten wird, durch Zersetzung mit Natronlauge, bildet sich nicht der Ester, sondern unter Abspaltung von Alkohol die Jodososäure selbst:

$$C_6H_4<^{COOC_2H_5}_{JCl_2} + 2\,H_2O = C_6H_5<^{COOH}_{JO} + C_2H_5OH + 2\,HCl.$$

Phosphorpentachlorid erzeugt unter lebhafter Reaction das Chlorid der o-Jodbenzoësäure. Hydroxylamin wirkt unter lebhafter Gasentwickelung und Reduction ein. Die nahe liegende Erwartung, aus den Jodosokörpern mit aromatischen Aminen Körper vom Typus des Azobenzols, mit der Gruppe –J:N– zu erhalten, hat

sich nicht bestätigt. Jodosobenzoësäure wirkt auf aromatische Amine nur oxydirend ein, indem amorphe Farbstoffe erzeugt werden. Aethylamin und Jodosobenzoësäure reagiren in wässeriger Lösung bei 130° glatt unter Bildung von Salicylsäure. Durch kurze Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure und durch lang andauerndes Kochen mit Thierkohle wird die Jodososäure zu o-Jodbenzoësäure reducirt. Durch Kochen mit Permanganat in alkalischer Lösung wird o-Jodosobenzoësäure, ähnlich wie Wasserstoffhyperoxyd, zum Theil reducirt. Es bildet sich daneben stets etwas Jodsäure und unter gewissen Bedingungen die in schönen, weifsen Nadeln krystallisirende *Jodobenzoësäure*, $C_6H_4<{JO_2 \atop COOH}$, welche bei 230 bis 235° mit äufserster Heftigkeit explodirt. Beim längeren Kochen mit Natronlauge wird die Jodosobenzoësäure nur wenig angegriffen. Es bildet sich etwas Jodbenzoësäure, während die Lösung etwas jodsaures Natrium enthält. Beim Kochen der Jodososäure mit alkoholischem Alkali bildet sich Salicylsäure und Alkalijodid. Der freiwerdende Sauerstoff oxydirt den Alkohol zu Aldehyd. Bei Einwirkung von Chlor auf die Säure in Chloroformlösung bildet sich nicht Jodobenzoësäure, sondern der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand giebt beim Verreiben mit Natronlauge glatt o-Jodbenzoësäure. Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich die Jodososäure wie ein Alkohol oder Phenol, indem sie glatt in einen *Acetylester* übergeführt wird. Die fein gepulverte Säure wird mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäfs einen Tag lang auf 40° erwärmt. Das Acetat krystallisirt aus dem Anhydrid in schönen, monoklinen Säulen vom Schmelzpunkt 166 bis 167°, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4<{JO \atop COO.C_2H_3O}$, und giebt bei der Zersetzung mit Wasser reine Jodososäure. Dieses Verhalten spricht für die Formel $C_6H_4<{J.OH \atop CO}>O$, da die Carbonsäuren im Allgemeinen derartige Acetylverbindungen nicht geben. Indessen wurde diese Beweisführung dadurch erschüttert, dafs auch die *p-Dimethylamidobenzoësäure*, deren saure Eigenschaften durch die basische Gruppe $N(CH_3)_2$ stark abgeschwächt sind, sich leicht mit Essigsäureanhydrid verbindet. Der entstehende *Acetylester*, $C_6H_4<{N(CH_3)_2 \atop COO.COCH_3}$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 109°. Es ist auf keine Weise gelungen, die m- und p-Jodbenzoësäure

in Jodosokörper überzuführen. Auch der Umweg über die Jodidchloride führt nicht zum Ziel, da diese durch Alkali in die unveränderten Jodbenzoësäuren zurückgeführt werden. Man mufs deshalb schliefsen, dafs das Jodbenzol durch den Eintritt einer dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosogruppe zu verwandeln. Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dafs keine weitere negative Gruppen in der Molekel sind. Diese Beobachtungen stützen die Ansicht, dafs die Jodosobenzoësäure *keine* Carbonsäure sei, da nur in der Orthostellung die Existenz eines fünfgliedrigen Ringes

J.OH
O
CO

zu Stande kommen kann; freilich würde die Auffassung zur Annahme einer verschiedenen Structur der Jodososäuren und Jodosokohlenwasserstoffe führen, falls man nicht dem Jodosobenzol die Formel

J
H H
O
H H
H

zuschreiben will, deren Analogon ja auch bereits für das Nitrosobenzol in Erwägung gezogen worden ist. Den Schlufs der Abhandlung bilden Betrachtungen, die bei den Referaten der Arbeiten von Klöppel, Abbes, Allen und Gümbel[1]) ausführlich besprochen worden sind. *Hr.*

C. Willgerodt. Ueber o-Chlorjodoso- und o-Chlorjodobenzol[2]). — Leitet man in eine geeignete, durch Kältemischung gekühlte Lösung des o-Chlorjodbenzols Chlorgas, so fällt nach einiger Zeit das *o-Chlorphenyljodidchlorid*, $C_6H_4Cl(JCl_2)$, in Gestalt eines hellgelben, krystallinischen Pulvers aus, das sich bei 95 bis 98° unter heftiger Gasentwickelung zersetzt. Auch durch Luft und Licht wird die Substanz verändert. Sie ist in Chloroform, Aether und Benzol leicht, in Eisessig und Petroläther schwieriger löslich. Durch kochenden Eisessig wird sie in Chlorjodbenzol und Chlor zersetzt. *o-Chlorjodosobenzol*, $C_6H_4Cl(JO)$, entsteht aus dem Jodidchlorid bei Einwirkung von verdünnter

---

[1]) Betreffs der Arbeiten der oben genannten vier Autoren, vgl. diesen JB., Cap. Aromatische Säuren mit 2 At. Sauerstoff. — [2]) Ber. 26, 1532—1534.

Natronlauge. Aus der von der Jodosoverbindung abfiltrirten Mutterlauge wird durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure ein starker Niederschlag von Chlorphenyljodidchlorid erhalten. Neben den Jodosoverbindungen entstehen fast immer geringe Mengen der zugehörigen Jodokörper, welche bei Behandlung des Reactionsproductes mit Eisessig, wobei die Jodosoverbindungen gelöst werden, weifslich gefärbt zurückbleiben. Das frisch bereitete o-Chlorjodosobenzol löst sich etwas in Wasser auf. Die lufttrockene Verbindung stellt ein weifsliches Pulver dar, das aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt und gereinigt werden kann. In Eisessig ist sie leicht unter Bildung des Acetates löslich. Das *o-Chlorphenyljodacetat*, $C_6H_4Cl(J[O_2C_2H_3]_2)$, krystallisirt in farblosen durchsichtigen Säulen. Bei 125° beginnt es zu erweichen, schmilzt aber erst vollständig bei 140°. Das *einfach chromsaure o-Chlorjodosobenzol*, $C_6H_4Cl(J:O_4Cr)$, ist ein braunrothes Pulver, das bei 56 bis 57° mit schwachem Knall explodirt. In heifsem Wasser löst es sich mit gelber Farbe. *o-Chlorjodobenzol*, $C_6H_4Cl(JO_2)$, entsteht beim Kochen der Jodosoverbindung mit Wasser; o-Chlorjodbenzol geht über, während o-Chlorjodobenzol aus der filtrirten kochenden Lösung in kleinen, weifsen Nadeln krystallisirt, die bei 203° mit starkem Knall explodiren. Das o-Chlorjodobenzol kann aus Wasser, Alkohol und Eisessig umkrystallisirt werden. o-Chlorjodobenzol liefert wie das gewöhnliche Jodobenzol mit einer Eisessigchromsäurelösung versetzt ein gelbes Chromat, welches einer näheren Untersuchung zu unterwerfen ist. *Hr.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnifs der Jodoso- und Jodoverbindungen [1]). — Im ersten Theile dieser Abhandlung wendet sich der Verfasser gegen die Kritik, welche V. Meyer und Askenasy [2]) bezüglich verschiedener seiner Angaben ausgeübt haben. Von den verschiedenen Punkten der Vertheidigung ist besonders von Interesse, dafs der Verfasser trotz des Einwurfes von V. Meyer an der Berechtigung seiner Methode zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffgehaltes der Jodoso- und Jodoverbindungen festhält, wonach die Einwirkung der genannten Körper auf eine wässerige (d. h. nicht angesäuerte) Jodkaliumlösung untersucht wird. Ferner werden Mittheilungen über isomere Nitrojodoso- und Nitrojodobenzole gemacht, welche zum Theil Ergänzungen der früher gemachten Angaben [3]) sind. *m-Nitrojodosobenzol* wird, wie die übrigen isomeren Verbindungen, schon

---

[1]) Ber. 26, 1802—1810. — [2]) JB. f. 1893, S. 1064. — [3]) Daselbst, S. 1060 ff.

bei niederer Temperatur umgesetzt. Diese Umsetzungsproducte sind es, die bei 190 bis 195° eine vollständige Zersetzung erfahren. Das durch Ausziehen mit Chloroform gereinigte *p-Nitrojodosobenzol* explodirt bei 82 bis 83° ohne Knall. Bei der Behandlung des p-Nitrojodosobenzols mit Eisessig geht es schon in der Kälte in das Acetat über. Ein Chromat konnte nicht erhalten werden. *p-Nitrojodobenzol*, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$, entsteht beim Kochen des p-Nitrojodosobenzols mit Wasser unter gleichzeitiger Bildung von p-Nitrojodbenzol. Die kochend heifse wässerige Lösung wird filtrirt, nach dem Erkalten durch nochmaliges Filtriren von einer geringen Ausscheidung befreit und alsdann auf dem Wasserbade zur Hälfte des Volumens eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des p-Nitrojodobenzols in rundlichen Körnern, die, in kochenden Eisessig aufgenommen, aus diesem Lösungsmittel in kleinen, farblosen Täfelchen krystallisiren, welche bei 212 bis 213° explodiren. Das *o-Nitrophenyljodidchlorid*, $C_6H_4(NO_2)JCl_2$, durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Chloroformlösung des o-Nitrojodbenzols erhalten, ist eine schöne gelbe Krystallmasse, die sich gegen 96° unter heftiger Gasentwickelung zersetzt und nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. *o-Nitrojodosobenzol*, $C_6H_4(NO_2)(JO)$, ist prachtvoll orangefarbig. Der Umsetzungspunkt liegt in der Nähe von 100°. Der durch Umsetzung entstandene, schwefelgelb erscheinende Körper schmilzt ohne Explosion bei 195 bis 197°, wird derselbe jedoch aus Alkohol umkrystallisirt, so explodirt er etwas über 200°. Es liegt in demselben unreines o-Nitrojodobenzol vor. Das o-Nitrojodosobenzol kann durch Umkrystallisiren aus Chloroform in kleinen, orangefarbigen Prismen erhalten werden. In Aether und Petroläther ist es fast unlöslich, in Alkohol nicht ohne Zersetzung löslich. *Essigsaures o-Nitrojodosobenzol*, $C_6H_4(NO_2)J(O_2C_2H_3)_2$, scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung des o-Nitrojodosobenzols in Eisessig in fast farblosen, compacten Krystallen ab, welche sich bei 145° unter starkem Aufschäumen zersetzen und beim Stehen an der Luft orangefarbiges o-Nitrojodosobenzol ausscheiden. *o-Nitrojodobenzol*, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$, wird durch Kochen der Jodosoverbindung mit Wasser neben Nitrojodbenzol erhalten. Das erkaltete Filtrat scheidet o-Nitrojodbenzol aus. Bei starkem Einengen desselben scheidet sich die Jodoverbindung aus. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in dünnen, durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Täfelchen. Sie explodirt mit starkem Knall gegen 210°, ist schwer löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol. *Hr.*

C. Willgerodt. Ueber isomere Chlorjodoso- und Chlorjodobenzole, sowie über das m-Bromjodoso- und m-Bromjodobenzol und Derivate derselben[1]). — Die nachstehenden *Jodidchloride* wurden alle auf gewöhnlichem Wege dargestellt. Um sie rein zu gewinnen, ist es rathsam, die nach der ersten Chlorirung entstandenen Producte zu verreiben, mit Chloroform zu übergiefsen und unter Umrühren zum zweiten Male zu chloriren.

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
o-$ClC_6H_4JCl_2$ . . .	hellgelb	krystallisirtes Pulver	95 bis 98°
m-$ClC_6H_4JCl_2$ . . .	hellgelb	lange Nadeln	100°
p-$ClC_6H_4JCl_2$ . . .	hellgelb	Nadeln	116 bis 119°
m-$BrC_6H_4JCl_2$ . . .	hellgelb	kleine Nädelchen	104°

Die in folgender Tabelle zusammengestellten *Jodosobasen* wurden aus ihren Jodidchloriden durch Behandlung mit Natronlauge gewonnen:

Verbindung	Farbe	Form	Umsetzung
o-ClC_6H_4JO	hellgelb	amorph	Explosionspunkt 83 bis 85°. Die Umsetzung vollzog sich bei 85° im Trockenschrank ohne Explosion.
m-ClC_6H_4JO	hellgelb	amorph	
p-ClC_6H_4JO	hellgelb	amorph	
m-BrC_6H_4JO	hellgelb	amorph	

Die vorstehenden Verbindungen sind nur in Alkohol in geringem Grade löslich. Die Umsetzung ein- und derselben Jodosoverbindung vollzieht sich bei tiefen Temperaturen langsam, bei höheren rascher. Die *essigsauren Jodosoverbindungen* der nachfolgenden Tabelle werden durch Lösung der entsprechenden Jodosoverbindungen in Eisessig dargestellt.

Verbindung	Farbe	Form	Schmelzpunkt
o-$ClC_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$ . .	Farblos oder weifs	Säulen, dicke Blättchen oder wohl ausgebildete Krystalle	140°
m-$ClC_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$ . .	Farblos oder weifs	Säulen, dicke Blättchen oder wohl ausgebildete Krystalle	154 bis 155°
p-$ClC_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$ . .	Farblos oder weifs	Säulen, dicke Blättchen oder wohl ausgebildete Krystalle	—
m-$BrC_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$ . .	Farblos oder weifs	Säulen, dicke Blättchen oder wohl ausgebildete Krystalle	163 bis 164°

[1]) Ber. 26, 1947—1950.

Das p-Chlorphenyljodacetat zersetzt sich nach vorhergehender Umsetzung unter Aufbrausen zwischen 185 und 190°. Die Acetate gehen bei längerem Erhitzen auf 85° über die Jodoso- in die Jodoverbindungen über. Die oben verzeichneten Halogenjodosobasen liefern allesammt gelbe bis orangefarbige Chromate, die später genauer untersucht werden sollen. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten *Jodoverbindungen* wurden aus den entsprechenden Jodosobasen durch längere Erwärmung auf 85° oder durch Kochen mit Wasser dargestellt.

Verbindung	Farbe	Form	Explosionspunkt
o-$ClC_6H_4JO_2$	Farblos, weifs	sechsseitige Täfelchen aus Eisessig und Alkohol; Nädelchen aus Wasser	203°
m-$ClC_6H_4JO_2$			233°
p-$ClC_6H_4JO_2$			243°
m-$BrC_6H_4JO_2$			230°

Alle diese Jodoverbindungen lösen sich schwer in Eisessig, Wasser und Alkohol, lassen sich aber daraus umkrystallisiren. *Hr.*

Victor Meyer. Herrn C. Willgerodt zur Antwort [1]). — Der Verfasser kommt auf die Polemik, welche Willgerodt [2]) aus Anlafs einer berichtigenden Kritik [3]) gegen ihn gerichtet hat, zu sprechen und hält nicht nur die früher gemachten Aussetzungen aufrecht, sondern weist eine Anzahl von neuen Fehlern in den letzten Arbeiten Willgerodt's nach. Zum Schlufs betont er, dafs er seiner Zeit auf briefliches Ersuchen Willgerodt's diesem einen Theil des von ihm erschlossenen Arbeitsgebietes abgetreten habe, und dafs Willgerodt nur durch die von ihm und Wachter gemachte Auffindung der Jodosobenzoësäure zu seinen jetzigen Untersuchungen angeregt worden sei. *Hr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs aus Perchlornaphtalin [4]). D. R.-P. Nr. 66611. — Wird Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, mit der zehnfachen Menge 70proc. rauchender Schwefelsäure 48 Stunden bei 45 bis 50° digerirt, so entsteht ein Product, welches beim Erhitzen mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 200° einen rothen Farbstoff liefert, der in Alkalien und organischen Solventien löslich ist und auch Beizen färbt. *Ldt.*

---

[1]) Ber. 26, 2118—2122. — [2]) JB. f. 1893, S. 1069. — [3]) Daselbst. S. 1064. — [4]) Ber. 26, Ref. 343.

Raphael Meldola and F. W. Streatfield. Some Peri-derivates of Naphthalene [1]. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Peridibromnaphtalin diente das α-Naphtylamin, aus dem (nach der Methode von Noelting und Collin) Perinitronaphtylamin hergestellt wurde. Dieses wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction in Perinitrobromnaphtalin umgewandelt, $C_{10}H_6BrNO_2$, strohgelbe Nadeln, Schmelzp. 99 bis 100°. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in kalter alkoholischer Lösung entsteht aus jenem Nitroproduct das Peribromnaphtylamin, $C_{10}H_6BrNH_2$, weiſse Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. Durch Kochen der Diazoverbindung mit Schwefelsäure erhält man das Peribromnaphtol, farblose Tafeln, die bei 60 bis 61° schmelzen. Combinirt man letzteres mit Diazobenzolchlorid, so erhält man ein Gemisch zweier Azoverbindungen, von denen die eine in kalten Alkalien löslich, die andere unlöslich ist. Die lösliche Verbindung bildet rothe Nadeln mit grünem Schimmer und hat die Zusammensetzung $C_6H_5N_2C_{10}H_5BrOH$, Schmelzp. 197°, die unlösliche dagegen hat kupferartigen Glanz und besitzt die Formel $OHC_{10}H_4Br(N_2C_6H_5)_2$, Schmelzp. 222°. Peridibromnaphtalin entsteht aus dem Peribromnaphtylamin; dasselbe krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, Schmelzp. 108,5 bis 109°. Von dem Peridibromnaphtalin existiren zwei Sulfosäuren, deren Amide bei 229 bis 230° resp. bei 251 bis 252° schmelzen. Bei der Nitrirung geht Peridibromnaphtalin in ein Gemisch von zwei Nitroverbindungen über, das bei 96 bis 99° schmilzt. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nitronaphtylamin mit der berechneten Menge Benzaldehyd sechs bis acht Stunden, so entsteht die Benzylidenverbindung $NO_2C_{10}H_6N:CHC_6H_5$; aus Alkohol ockerfarbene Schuppen, die bei 128° schmelzen, aus Benzol Nadeln vom Schmelzp. 133°. Bei der Reduction giebt jene Benzylidenverbindung nur harzige Producte. *Bru.*

Karl Elbs. Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene [2]. — Verfasser stellt auf Grund der Resultate zahlreicher Versuche die folgende Regel auf: „Körper von der Formel $X_2CH.CCl_3$, wobei unter X ein Rest eines beliebigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Phenols oder eines Phenetols zu verstehen ist, verwandeln sich beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in solche von der Structur $X.CH{=}CH.X$; aus asymmetrischen Trichloräthanen werden symmetrische Aethylene, Stilbene." I. *Stilben*

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1054—1062. — [2]) J. pr. Chem. 47, 44—79.

aus Diphenyltrichloräthan. Den hierüber schon früher gemachten Mittheilungen [1]) fügt Verfasser hinzu, dafs dieses Verfahren sich wenig eignet zur Darstellung des Stilbens wegen ungenügender Ausbeute und wegen der langwierigen Trennung von dem gleichzeitig entstehenden *α*-Diphenyläthan. II. *p-Dimethylstilben* aus *p-Ditolyltrichloräthan*, $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, in dem dieselbe ziemlich schwer löslich ist, in grofsen, sehr dünnen Blättern, Schmelzp. 177°, Siedep. 304 bis 305°. Ausbeute kaum 20 Proc. der berechneten Menge. III. *Tetramethylstilben* aus *m-Dixylyltrichloräthan.* Das Ausgangsmaterial wurde durch Condensation von m-Xylol mit Chloralhydrat in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure hergestellt. Ausbeute 60 bis 70 Proc. der berechneten Menge. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Körnern oder durchscheinenden Prismen, Schmelzp. 106°. Kochende, alkoholische Kalilauge führt es in das bei 112° schmelzende *Di-m-xylyldichloräthylen* über. Zur Gewinnung des Tetramethylstilbens wurde das Reductionsproduct des Dixylyltrichloräthans destillirt und die über 325° siedenden, beim Erkalten fest werdenden Antheile nach dem Waschen mit Petroläther aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 105° und fluorescirt sehr schwach, seine alkoholische Lösung dagegen kräftig violett. Mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol erhält man ein in blutrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzp. 101°, das in einer benzolischen oder alkoholischen Pikrinsäurelösung schwer löslich ist, aber durch ein reines Benzol oder reinen Alkohol in seine Bestandtheile gespalten wird. IV. *p-Tetramethylstilben* aus *p-Dixylyltrichloräthan.* Das durch Condensation von p-Xylol mit Chloralhydrat erhaltene Ausgangsmaterial krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 87° und geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in *Di-p-xylyldichloräthylen* über, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 93° krystallisirt. Das *Tetramethylstilben* bildet schwach fluorescirende Blättchen vom Schmelzp. 157°. Die Ausbeute ist mäfsig. V. *Hexamethylstilben* aus *Dipseudocumyltrichloräthan.* Das Ausgangsmaterial, das durch Condensation von Pseudocumol mit Chloralhydrat in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure dargestellt wurde, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die sich in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht lösen, Schmelzp. 143°. Beim Kochen desselben

---

[1]) J. pr. Chem. 39, 298.

mit alkoholischem Kali entsteht *Dipseudocumyldichloräthylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.C{=}C.Cl_2$, das aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 118° krystallisirt. Beim Eintragen von pulverisirtem Dipseudocumyldichloräthylen in rauchende, 20 Proc. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure bildet sich *Dipseudocumyldichloräthylen-disulfonsäure*, $Cl_2.C{=}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H(CH_3)_3.SO_3H}{C_6H(CH_3)_3.SO_3H}$, deren Baryumsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und in Blättchen krystallisirt, die sehr hygroskopisch sind und $4^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Sulfonsäure, welche sich beim Eindampfen in weifsen Nadeln abscheidet, die sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure dagegen schwer lösen. Durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Carbonaten wurde das Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, Nickel- und Kupfersalz dargestellt. Die Salze, von denen sich das Magnesiumsalz durch seine Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, sind in Wasser leicht löslich. Bei gelindem Erwärmen mit Permanganat in alkalischer Lösung wird die Disulfosäure leicht oxydirt zur *Dipseudocumylketondisulfosäure*, $CO.[C_6H.(CH_3)_3.SO_3H]_2$. Bei der Reduction des Dipseudocumyltrichloräthans entsteht neben *Hexamethylstilben* das *α-Dipseudocumyläthan*, Schmelzp. 117 bis 120°. Das *Hexamethylstilben* krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln oder flachen Prismen, Schmelzp. 161°, und zeigt violette Fluorescenz. Das *Pikrat* des Kohlenwasserstoffs bildet braunrothe, schwer lösliche Nadeln, die aber sehr unbeständig sind. Ein anderes *Pikrat*, das aus 1 Mol. Stilben, 1 Mol. Benzol und 2 Mol. Pikrinsäure zusammengesetzt ist, krystallisirt aus pikrinsäurehaltigem Benzol in Krystallen, die den böhmischen Granaten ähnlich sind, Schmelzp. 123°. Bei der Einwirkung von Brom erfolgt neben der Addition auch Substitution. So wurden dabei erhalten: *Hexamethylstilbenbromid*, $(CH_3)_3.C_6H_2.CHBr.CHBr.C_6H_2.(CH_3)_3$, in perlmutterglänzenden, farblosen Blättern, Schmelzp. 238 bis 243°; *ω-Brom-s-dipseudocumyläthan*, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$, Schmelzp. 177°; *Bromhexamethylstilbenbromid*, $(CH_3)_3.C_6H.Br.CHBr.CHBr.C_6H_2(CH_3)_3$, Schmelzp. 240°. Alkoholisches Kali wirkt auf das Bromid des Hexamethylstilbens reducirend ein unter Bildung von Hexamethylstilben, während das Bromid des Dimethylstilbens bei gleicher Behandlung das Dimethyltolan liefert. VI. *α-Dinaphtostilben* aus *Di-α-naphtyltrichloräthan*, $[C_{10}H_7\alpha]_2{-}CH.CCl_3$. Bei

der Condensation von Chloral mit Naphtalin [1]) entstehen zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane, von denen das α-Dinaphtyltrichloräthan als Hauptproduct auftritt und bei 156° schmilzt, während die β-Verbindung als Nebenproduct entsteht und niedriger schmilzt. Bezüglich der Darstellung dieser Verbindungen mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Die α-Verbindung geht durch Reduction in *α-Dinaphtostilben* und *α-α-Dinaphtyläthan* über, von denen ersteres in Eisessig schwer löslich ist und bei 161° schmilzt, während letzteres leicht löslich ist und bei 136° schmilzt. *α-Dinaphtostilben* krystallisirt in gelblichen Blättchen und Schuppen mit Seidenglanz. Das *Pikrat* desselben bildet braunrothe Nadelbüschel vom Schmelzp. 210° und besteht aus 1 Mol. des Stilbens und 3 Mol. Pikrinsäure. Der Kohlenwasserstoff geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in *α-Naphtoësäure* über und nimmt bei der Einwirkung von Brom 1 Mol. desselben auf unter Bildung von *α-Dinaphtostilbenbromid*, Schmelzp. 211°. Das *α-α*-Dinaphtyläthan liefert bei der Bromirung ein Disubstitutionsproduct, das *Dibromdinaphtyläthan*, Schmelzp. 215°. VII. *Dioxystilben* aus *Di-p-oxyphenyltrichloräthan.* Das Ausgangsmaterial wird erhalten durch Condensation von Phenol mit Chloralhydrat in Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in kurzen, dicken Nadeln, Schmelzp. 202°. Rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 führt es in ein Dinitroderivat, ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure dagegen in ein Tetranitroderivat über. *Dinitro-di-oxyphenyl-trichloräthan* krystallisirt aus Xylol in kleinen Tafeln, aus Eisessig in kurzen Prismen von gelber Farbe, Schmelzp. 159°. Von Salzen dieses Dinitrokörpers wurden dargestellt das *Natriumsalz*, $CCl_3 . CH[C_6H_3 . ONa . NO_2]_2 . 8 H_2O$, gelbe Blättchen, in Wasser leicht löslich; das *Kaliumsalz*, orangegelbe Blätter, wasserfrei; das *Ammoniumsalz*, gelbe glänzende Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; das *Calciumsalz* mit $3^1/_2$ Mol. Wasser, ockergelber Niederschlag, in Wasser so gut wie unlöslich; das *Barymsalz*, hell zimmtfarbener Niederschlag, in Wasser kaum löslich. Das *Diacetylderivat* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Tafeln, Schmelzp. 197°. *Tetranitro-di-p-oxyphenyl-trichloräthan* bildet schwefelgelbe, breite Nadeln, Schmelzp. 252°. Beim Kochen mit Acetanhydrid wurden nur harzartige, nicht krystallisirbare Gemische erhalten. Die Salze sind dagegen gut charakterisirt. Das *Natriumsalz* ist in kaltem

[1]) Ber. 11, 298.

Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in breiten orangegelben Nadeln, die $3^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Das *Kaliumsalz* ist in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich und bildet Nadeln, die je nach Gröfse orangegelb bis tiefroth gefärbt sind und 2 Mol. Wasser enthalten. Das *Calciumsalz* fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag und enthält 5 Mol. Krystallwasser. Das *Baryumsalz* bildet kleine, rothgelbe Nadeln, die 5 Mol. Wasser enthalten und in Wasser sehr schwer löslich sind. Das *Kupfersalz* erhält man als hellgrünen, feinpulverigen Niederschlag beim Fällen des Natriumsalzes mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung. Es wird von Ammoniak in der Kälte schwer, in der Wärme leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Der Dinitrokörper geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in *Diamidodioxydiphenyltrichloräthan* über. Diese Base krystallisirt aus 60proc. Alkohol in feinen, weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln und löst sich sowohl in verdünnten Mineralsäuren als auch in verdünnter Kalilauge und Ammoniak. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich, aber verharzen rasch. Das aus dem Dioxydiphenyltrichloräthan erhältliche *p-Dioxystilben* ist bereits [1]) früher beschrieben worden. Eine in der citirten Mittheilung gegebene Vorschrift zur Darstellung des Diamidostilbens findet eine Berichtigung. VIII. *Condensation* der *Naphtole* mit *Chloral*. Hierbei enthält man aus beiden Naphtolen nicht die entsprechenden *Dinaphtoltrichloräthane*, sondern unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser *Dinaphtylenoxydtrichloräthan*. *Di-β-naphtylenoxydtrichloräthan*, $CCl_3.CH{<}{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$, krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in grofsen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen, Schmelzp. 241°. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht nicht ein Stilbenderivat, sondern das bei 173° schmelzende *Aethyliden-di-β-naphtylenoxyd*. Das *Di-α-naphtylenoxydtrichloräthan* ist der *β*-Verbindung sehr ähnlich und schmilzt bei 238 bis 239°. Eine weitere Untersuchung dieser Substanz unterblieb. IX. *Di-p-methoxystilben* aus *Dianisyltrichloräthan*. Das Ausgangsmaterial bildet dicke, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 92°. Das *Di-p-methoxystilben* [2]) fluorescirt sowohl in Lösung als auch im krystallisirten Zustande schön violett. X. *Di-α-äthoxynaphtostilben* aus *Di-α-äthoxynaphtyltrichloräthan*. *α*-Naphtyläthyläther vereinigt sich leicht mit Chloralhydrat in Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure zu dem *Di-α-äth-*

---

[1]) J. pr. Chem. 39, 498. — [2]) Vgl. Ber. 25. 603.

oxynaphtyltrichloräthan, das aus Aceton oder Eisessig in Blättchen oder Prismen krystallisirt und bei 198 bis 200° schmilzt. Das hieraus erhältliche *Di-α-äthoxynaphtostilben* kommt in zwei Modificationen vor. Die beständige Form krystallisirt in schwefelgelben Tafeln, die unbeständige in farblosen Nadeln. Beide Formen zeigen im festen Zustande wie in Lösung stark blaue Fluorescenz. Die gelbe Modification schmilzt bei 185 bis 186° und geht beim Kochen mit Eisessig in die labile Modification über, beim Erwärmen der letzteren auf 100 bis 160° erfolgt wieder Umlagerung in die stabile Form, weshalb für die labile Form kein Schmelzpunkt angegeben werden kann. Das Diäthoxydinaphtostilben nimmt sehr leicht 1 Mol. Brom auf unter Bildung eines *Diäthoxydinaphtostilbenbromids*, dessen völlige Reinigung bisher noch nicht bewirkt werden konnte. Schmelzp. 170 bis 178°. XI. *Di-β-äthoxynaphtyltrichloräthan.* β-Naphtyläther vereinigt sich mit Chloral schwieriger als der α-Aether. Dieses Trichloräthanderivat löst sich in der Hitze leicht in Xylol und Benzol, fast gar nicht in Alkohol und krystallisirt aus Eisessig und Aceton in farblosen Prismen oder rhombischen Tafeln. Schmelzp. 206°. Bei der Reduction dieser Verbindung kann eine bei 186° schmelzende Substanz isolirt werden. Verfasser läfst es unentschieden, ob in derselben das β-Diäthoxydinaphtostilben oder das α-β-Diäthoxydinaphtyläthan vorliegt. Am Schlufs der Mittheilung sind die Löslichkeitsverhältnisse der beschriebenen Substanzen in Alkohol bei Zimmertemperatur und Siedehitze übersichtlich zusammengestellt. *K.*

Nitroderivate.

A. L. Potilitzin. Zur Frage über die Structur der Nitroverbindungen und des Stickstoffoxyds [1]). — Entsprechend ihrem Verhalten bei der Bildung und dem Zerfall ist in den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe die Gruppe $N^{V}O_2$ anzunehmen. In den Nitroverbindungen der Fettreihe, wie in den Nitrolen und Nitrolsäuren fungirt der Stickstoff dreiwerthig und zwar in ersteren im Radical der salpetrigen Säure von der Structur $-N\langle^{O}_{O}$ und in letzteren im Radical der untersalpetrigen Säure $-N=O$. *Bm.*

---

[1]) Ref.: Chem. Centr. 64, II, 190.

C. Häufsermann. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols I.[1]). — Bei verdünnter Natronlauge an einer Kohlenanode, alkoholischer, mit Natronlauge versetzter Nitrobenzollösung an einer Eisen- oder Platinkathode liefs sich (bei 6 bis 8 Volt Badspannung, 6 bis 8 Amp. Stromstärke, Elektrodenfläche 7×12 cm^2) die Bildung von 60 Proc. der Theorie an *Hydrazobenzol* (zum Theil durch Ueberführung in Benzidin) nachweisen. Aus o-Nitrotoluol entstand *o-Hydrazotoluol* resp. *o-Tolidin* in geringerer Ausbeute. In ähnlicher Art gewinnt man bei Ersatz der Natronlauge durch Schwefelsäure (verdünnte) *Benzidinsulfat* neben wenig *Azoxybenzol* und einen nicht isolirten, leicht veränderlichen Körper. *Sch.*

C. Häufsermann. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols II.[2]). — Dieselbe ergab in saurer Lösung bei o-Nitrotoluol, *o-Tolidin* neben etwas *o-Toluidin* und analog bei p-Nitrotoluol hauptsächlich *p-Toluidin.* — In Alkohol gelöstes Nitrobenzol, langsam zu alkoholischer Schwefelsäure an der Kathode fliefsend, wandelt sich zum kleineren Theil in Hydrazobenzol bezw. Benzidinsulfat (neben Spuren von Anilin) um. Hydrazoverbindungen bezw. p-Diamine (nicht Anilin) würden sich vielleicht bei gleichzeitiger Nutzbarmachung des Anodensauerstoffs elektrolytisch darstellen lassen. Technisch werthvoll scheint, dafs m-Nitrobenzoësäure (25 g : 100 ccm Wasser mit wenig Schwefelsäure) bei 4 Volt Spannung, 3 Amp. Stromstärke, bei 60 bis 70° fast völlig in Metanilsäure übergeht. Weniger glatt werden Dinitrosulfosäuren reducirt, o-Nitroanisol lieferte in alkalischer Lösung ein Gemenge von Hydrazo- und Azoxyverbindungen. *Sch.*

K. Elbs. Ueber elektrolytische Reductionsprocesse[3]). — In Alkohol und Kalilauge gelöstes Nitrobenzol liefert an einer mit Rührwerk versehenen Blei- oder Quecksilberkathode (die Platinanode in Thonzelle und Kalilauge), bevor noch alles Nitrobenzol reducirt ist, bei 1 bis 2 Amp. und 30 bis 50° Badwärme *Azobenzol* bezw. *Azoxybenzol* (gewöhnlich überwiegend). — Analog entstand aus p-Nitrotoluol in weit trägerer, unvollkommenerer Reaction *p-Azoxytoluol* und *p-Azotoluol*, aus o-Nitrophenol dagegen hauptsächlich *o-Amidophenol* (neben tiefrothen und braunen Substanzen). — In stark schwefelsaurer, alkoholischer Lösung an einer Zinkkathode bei 2 bis 3 Amp. und 40 bis 60° Badwärme bildet Nitrobenzol in nahezu zinkfrei bleibender Lösung hauptsächlich *Anilin.* —

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 129. — [2]) Daselbst, S. 209. — [3]) Daselbst, S. 209—210.

Entsprechend Coquillon und Goppelsroeder wird Anilinschwarz leicht durch elektrolytische Oxydation des Anilins erzeugt. Letzteres im zehnfachen Gewicht 40- bis 50 proc. Schwefelsäure gelöst ergiebt durch weitergehende Oxydation an einer Bleianode reichliche Mengen *Chinon* (durch entstehendes Bleisuperoxyd vielleicht veranlafst). *Sch.*

L. Gattermann und C. Koppert. Reduction des Nitrobenzols zu p-Amidophenol [1]). — Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser bis zu schwacher Trübung versetzt, liefert in einer von 50 proc. Schwefelsäure umgebenen Thonzelle an der Kathode *schwefelsaures p-Amidophenol.* Die Entstehung des letzteren wird durch intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin erklärt: $C_6H_5NHOH = C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$. *Sch.*

A. A. Noyes und A. A. Clement. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung [2]). — 50 g Nitrobenzol in 200 g concentrirter Schwefelsäure wurde als Kathodenflüssigkeit bei grofser Elektrodenfläche 15 Stunden mit 3 Amp. elektrolysirt, wobei sich die Temperatur ohne äufsere Wärmezufuhr auf 80 bis 90° hielt. Das Product der Reduction erwies sich als *p-Amidophenolorthosulfonsäure.* Die Ausbeute betrug 40 Proc. der theoretischen, war bei niedrigerer Temperatur oder geringerer Schwefelsäuremenge aber kleiner. Oberhalb 100° tritt Verkohlung ein. Die Schwefelsäure mufs sehr concentrirt sein, da schon der Zusatz von 5 g Wasser zu 150 g Schwefelsäure die Bildung der Sulfonsäure völlig verhindert. Da p-Amidophenol ein vorzüglicher photographischer Entwickler ist, untersuchen die Verfasser die Sulfonsäure in dieser Richtung, finden die Wirkung aber sehr verzögert, so dafs nur bei langer Entwickelungsdauer und viel Säure brauchbare Negative erhalten werden. *Bs.*

C. A. Lobry de Bruyn. Darstellung des o-Dinitrobenzols [3]). — Die bei Darstellung des m-Dinitrobenzols abfallenden Rückstände, welche bei 50 bis 70° schmelzen, enthalten 15 bis 20 Proc. o-Dinitrobenzol und nur sehr wenig p-Dinitrobenzol. Das o-Dinitrobenzol erhält man leicht rein auf folgende Weise: Die erwähnten Rückstände wurden mit dem zweifachen Gewicht Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) auf dem Wasserbade erhitzt, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Zur Zerstörung harzartiger Verunreinigungen läfst man noch eine halbe Stunde auf directer Flamme sieden, bis die Entwickelung rother Dämpfe fast aufhört. Die

---

[1]) Chemikerzeit. 17. 210. — [2]) Ber. 26, 990—992. — [3]) Ber. 26, 266—267.

heifse Lösung wird in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure eingegossen. In der lauwarmen Lösung bilden sich Krystalle, welche man über Glaswolle abfiltrirt, ehe die Bildung von undeutlich krystallinischen Partien (unreinem m-Dinitrobenzol) beginnt. Man erhält so fast reines o-Dinitrobenzol, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 115° zeigt. Aus 5 kg Rückständen wurden über 800 g erhalten. Aus dem Filtrat scheidet sich bei weiterem Erkalten fast alles Gelöste ab, das gröfstentheils aus gleichzeitig gereinigtem m-Dinitrobenzol besteht. *Hr.*

C. Loring Jackson und W. H. Warren[1]) haben ihre Untersuchung[2]) über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Tribromtrinitrobenzol fortgesetzt. Sie fanden, dafs bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol in alkoholischer Lösung sowohl in der Kälte als auch in der Wärme der schon früher (l. c.) beschriebene *Tribromnitroresorcin-Diäthyläther*, $C_6Br_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 101°, erhalten wird. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol in Benzollösung entsteht als in Wasser unlösliches Product neben dem Tribromnitroresorcin-Diäthyläther noch *Trinitrophloroglucin-Trimethyläther*, $C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3$, welcher lange, dünne, bei 119 bis 120° schmelzende, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer, in Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas, in Ligroin schwer lösliche, in Wasser fast unlösliche Tafeln bildet. Als in Wasser lösliche Einwirkungsproducte wurden noch Trinitrophloroglucin vom Schmelzp. 167° und *Trinitrophloroglucin-Diäthyläther*, $C_6(OC_2H_5)_2OH(NO_2)_3$, erhalten, welch letzterer in ziemlich kurzen Prismen oder längeren, feinen Nadeln von strohgelber Farbe krystallisirt, bei 89° schmilzt und sich in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff wenig, in Ligroin sehr schwer und in Wasser fast gar nicht löst. Bei der Einwirkung endlich von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol in Essigätherlösung wurde als organisches Product hauptsächlich *Tribromdinitrophenetol* vom Schmelzp. 147° nachgewiesen. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Tribromtrinitrophenol erhält man als in Wasser unlösliches Product den schon früher (l. c.) beschriebenen Tribromnitroresorcin-Dimethyläther, $C_6Br_3(NO_2)(OCH_3)_5$, vom Schmelzp.

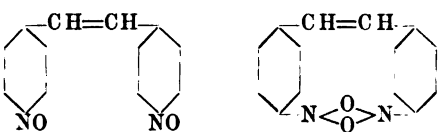
---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 607. — [2]) Daselbst 13, 184; in den JB. nicht übergegangen.

126°. In dem in Wasser löslichen Product findet sich dann noch der *Trinitrophloroglucin-Dimethyläther*, $C_6(OCH_3)_2OH(NO_2)_3$, welcher lange, zarte, schwach gelb gefärbte, bei 77 bis 78° schmelzende, in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff ziemlich, in Ligroin schwer, in Wasser etwas lösliche Nadeln bildet. Bei der Einwirkung von Natriumpropylat auf Tribromtrinitrobenzol in Benzollösung entsteht der in schwach gelb gefärbten Tafeln krystallisirende, bei 109 bis 110° schmelzende, in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig wenig, in Ligroin und Wasser schwer lösliche *Trinitrophloroglucin-Tripropyläther*, $C_6(OC_3H_7)_3(NO_2)_3$. Als die Einwirkung von Natriumpropylat auf Tribromtrinitrobenzol in einer Lösung von Propylalkohol vorgenommen wurde, wurde als Product ein Oel erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Der bei der Einwirkung von Natriumisopropylat auf Tribromtrinitrobenzol in Benzollösung sich bildende *Trinitrophloroglucin-Triisopropyläther*, $C_6(OC_3H_7)_3(NO_2)_3$, krystallisirt in langen, anscheinend dem monoklinen System angehörenden, weifsen, an der Luft sich orangeroth färbenden, bei 130° schmelzenden, in Aethyl- und Methylalkohol nicht sehr leicht, in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether und Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas, in Eisessig schwer, in Ligroin sehr schwer und in Wasser fast nicht löslichen Tafeln. Bei der Einwirkung von Natriumbenzylat auf Tribromtrinitrobenzol in Benzollösung entsteht *Trinitrophloroglucin-Tribenzyläther*, $C_6(OC_7H_7)_3(NO_2)_3$. Derselbe bildet, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt, lange, feine, weifse, an der Luft sich gelbbraun färbende, bei 171° schmelzende, in Methylalkohol etwas leichter als in Aethylalkohol, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig etwas, in Ligroin sehr schwer, in Wasser fast nicht lösliche Nadeln. Die bei der Einwirkung von Natriumisobutylat und Natriumisoamylat auf Tribromtrinitrobenzol entstehenden, in Wasser unlöslichen organischen Producte wurden nur in öliger Form erhalten. Als Einwirkungsproducte von Natriumäthylat auf Trinitrophloroglucin-Triphenyläther wurden Trinitrophloroglucin-Triäthyläther vom Schmelzp. 119 bis 120° und Phenol nachgewiesen. Bei der Einwirkung endlich von Natriumäthylat auf Tribromnitroresorcin-Diäthyläther wurde *Bromnitroresorcin-Diäthyläther*, $C_6H_2Br(NO_2)(OC_2H_5)_2$, erhalten, welcher aus Alkohol in langen, seideglänzenden, weifsen, bei 115° schmelzenden, in Aethyl- und Methylalkohol leicht, in Benzol, Chloroform,

Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Ligroin schwer, in Wasser fast nicht löslichen Nadeln krystallisirt. *Wt.*

Otto Fischer und Eduard Hepp. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluol resp. p-Nitrotoluolsulfosäure[1]). — Die bei Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluol und p-Nitrotoluolsulfosäure entstehenden Substanzen von Farbstoffcharakter waren bisher ihrer Constitution nach noch wenig bekannt. Trägt man in 10 Thle. einer concentrirten methylalkoholischen Natronlauge (hergestellt aus 1 Thl. Aetznatron und 4 Thln. Methylalkohol durch Erhitzen auf 150°) 1 Thl. p-Nitrotoluol unter Umrühren und gelindem Erwärmen ein, so färbt sich die Masse intensiv roth und erstarrt zu einem dicken Brei. Derselbe wird in die 100fache Menge Wasser eingerührt, der gelbe Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Das eingeengte alkoholische Filtrat setzt nach dem Erkalten reichliche Mengen von *Dinitrodibenzyl* in gelblichen Nadeln ab, die bei 179° schmelzen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus diesem Körper das p-Diamidodibenzyl vom Schmelzp. 134° erhalten. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand gab an kochendes Xylol kleine Mengen von p-*Dinitrostilben* ab, welches in gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 272° erhalten wurde und beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure in Diamidostilben vom Schmelzp. 227 bis 228° überging. Der ungelöst gebliebene, bei Weitem gröfste Theil des Reactionsproductes wird bei anhaltendem Kochen mit Benzoësäureäthylester von diesem aufgenommen. Die rothgelbe Lösung setzt beim Erkalten orangegelbe rundliche Krystallwarzen ab. Die gereinigte, bei 263° schmelzende Substanz hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ und ist demnach *Dinitrosostilben* zu benennen, sei es nun, dafs sie eine wahre Nitrosoverbindung ist oder dafs die Stickstoffatome durch Sauerstoff in Bindung sind:



Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe, ist unlöslich in Alkalien und Säuren und den niedriger siedenden indifferenten Lösungsmitteln. Sie läfst sich auch aus Acetessigester umkrystallisiren und geht durch längeres Kochen mit Nitrobenzol, Anilin oder Dimethylanilin in dunkle,

[1]) Ber. 26, 2231—2234.

gefärbte Producte über, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Durch Reduction entsteht p-Diamidostilben. Wird bei der Darstellung von Dinitrosostilben die methylalkoholische Natronlauge verdünnter, als oben angegeben, angewendet, so ist das Hauptproduct der Reaction auch in Benzoësäureäthylester unlöslich und bildet eine amorphe, undefinirbare rothe Substanz, wie sie Klinger[1]) beschreibt. Letztere Substanz wird auch erhalten, wenn statt p-Nitrotoluol das p-Dinitrodibenzyl der Einwirkung von Natriummethylat ausgesetzt wird. — Wird 1 Thl. p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in 5 Thle. einer auf 80° erwärmten Natronlauge von 17° Bé. eingetragen, so erstarrt die sich braun färbende Masse zu einem dicken Brei, der in die 20fache Menge Wasser eingerührt wird. Das ungelöst bleibende Reactionsproduct wird abfiltrirt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in derben, röthlich schimmernden Kryställchen erhalten. Diese sind das *Dinatriumsalz* der *Dinitrosostilbendisulfosäure.* Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe, ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem Wasser löslich. Das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser ziemlich leicht, die Salze der alkalischen Erden fast unlöslich. Arbeitet man mit verdünnterer Natronlauge als 10° Bé. oder bei höherer Temperatur, so werden die unter dem Namen Sonnengelb im Handel befindlichen Farbstoffe erhalten, die sich in Schwefelsäure violett lösen und aus denen Dinitrosostilbendisulfosäure nicht isolirt werden kann. Durch Oxydation mittelst chromsauren Kaliums in heifser schwefelsaurer Lösung geht die Dinitrosostilbendisulfosäure in die *Dinitrostilbendisulfosäure* über, ein röthlichgelbes Pulver von geringem Färbevermögen. Diese Säure, sowie die Dinitrosostilbendisulfosäure selbst gehen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in die von Bender und Schulz beschriebene Diamidostilbendisulfosäure über. Durch gemäfsigte Reduction der Dinitrososäure entstehen Farbstoffe von rötherer Nuance. So z. B. werden beim Erhitzen der alkalischen Lösung mit 2 oder 4 Mol. Eisenvitriol zwei Reactionsproducte erhalten, in denen man die Natriumsalze der Azoxystilbendisulfosäure und der Azostilbendisulfosäure vermuthen darf. Es ist bisher nicht gelungen, aus den so dargestellten oder aus den Handelsproducten — Mikadoorange oder Mikadobraun — krystallisirbare Körper zu erhalten. *Hr.*

Baur. Verbesserungen in der Herstellung von künstlichem

[1]) JB. f. 1883, S. 615 ff.

Moschus[1]). Franz. Pat. Nr. 215355 vom 20. Febr. 1893. — Die *Trinitroderivate des Butyltoluols* und seiner *Homologen*, des *Dibutylditolylmethans*, *Dibutyldixylylmethans*, *Tributyltritolylmethans* und *Tributyltrixylylmethans* besitzen einen starken Moschusgeruch und werden durch Nitriren der genannten Substanzen mit einem Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure erhalten. *Sd.*

J. Beckenkamp[2]) giebt die krystallographische Bestimmung des von A. Baur[3]) dargestellten *Trinitrobutyltoluols* und *Trinitrobutylxylols* (künstlicher Toluol- und Xylolmoschus). *Hr.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenylmethan und seiner Homologen[4]). — Das Verfahren beruht auf der Fähigkeit des Formaldehyds, sich mit den aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen zu condensiren. Hierzu wird das Gemisch des Formaldehyds und des betreffenden Nitrokohlenwasserstoffs in 3 bis 5 Thln. concentrirter H_2SO_4 gelöst und 24 bis 36 Stunden auf 40 bis 50° erwärmt. Es wurden unter Anwendung von Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol dargestellt das Dinitrodiphenylmethan, Schmelzp. 174°, und zwei Dinitroditolylmethane vom Schmelzp. 170 und 153°. In Form ihrer Nitramine sollen diese Verbindungen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. *K.*

Schwefelderivate.

R. Otto[5]) wies darauf hin, dafs die Reindarstellung des früher von ihm[6]) beschriebenen *Benzolsulfinsäure-Aethyläthers* und *p-Toluolsulfinsäure-Aethyläthers*, die bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in alkoholischer Lösung auf die Alkalisalze der Benzolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure mit Phenyl- bezw. Tolylsulfonameisensäureäther verunreinigt erhalten werden, in der Weise gelingt, dafs das Reactionsproduct aus sulfinsaurem Alkali und Chlorkohlensäureäther in einem Scheidetrichter mit der zur Abscheidung des Aethers nöthigen Menge Wasser und soviel Soda versetzt wird, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt und dann mit Petroläther vom Siedep. 30 bis 40° extrahirt wird. Der Petroläther nimmt die Sulfinsäureäther völlig frei von den ge-

[1]) Monit. scientif. [4] 7, 247. — [2]) Zeitschr. Kryst. 22, 132—134. — [3]) Ber. 24, 2836 u. 2841. — [4]) Ber. 26, IV, 420; D. R.-P. Nr. 67001. — [5]) Ber. 26, 308. — [6]) JB. f. 1885, S. 1585 ff.

nannten Ameisensäureäthern auf und nach dem Destilliren der Petrolätherlösung aus dem Wasserbade hinterbleiben die Sulfinsäureäther in völlig reinem Zustande. Dieselben stellen wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, die das Licht stärker als Wasser brechen, sich mit Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther in jedem Verhältnisse mischen, in Wasser aber unlöslich sind. Bei der Destillation erleiden sie Zersetzung. Durch Wasser und Kalilauge werden beide Aether leicht verseift. Der *Benzolsulfinsäure-Aethyläther* hat bei 20° das spec. Gew. 1,1410, er riecht, vielleicht ganz entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernd, nicht unangenehm, sondern aromatisch. Der *p-Toluolsulfinsäure-Aethyläther* besitzt einen nicht so deutlich hervortretenden, vielleicht an Aether höherer Fettsäuren erinnernden, nicht unangenehmen Geruch, er hat bei 20° das spec. Gew. 1,1212. Der Geschmack der beiden Aether ist scharf, brennend, kratzend, der des Benzoläthers in höherem Grade als der des Toluoläthers. *Wt.*

R. Otto und G. Zuschlag[1]) berichteten über das Verhalten der Sulfinsäureäther gegen Schwefelwasserstoff. Sie fanden, dafs die Sulfinsäureäther, nicht aber die verseifbaren Sulfone, durch Schwefelwasserstoff unter Abspaltung von Alkohol reducirt werden. So wurde der *Benzolsulfinsäure-Aethyläther* durch Schwefelwasserstoff in Aethylalkohol und je nach der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Benzoldisulfoxyd oder Phenyldisulfid und höhere Schwefelverbindungen des Phenyls übergeführt, wie sie auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung entstehen[2]). *Aethylendiphenylsulfon* dagegen wurde von Schwefelwasserstoff nicht verändert. Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure-Aethyläther bilden sich Phenyldisulfid, flüssige, höhere Schwefelverbindungen des Phenyls, Thiophenol und phenylthiosulfosaures Salz. Nach den Untersuchungen von R. Otto und H. Damköhler[3]) wird Aethylendiphenylsulfon durch Kaliumsulfhydrat dagegen unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz und Zersetzungsproducten des Phenylsulfonäthylmercaptans zersetzt. Das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Kaliumsulfhydrat ist also ein weiteres Unterscheidungsmerkmal für die Sulfinsäureäther und die verseifbaren Sulfone. *Wt.*

R. Otto und A. Rössing. Neue Beiträge zur Kenntnifs der Sulfinsäureester[4]). — Der nun vorliegenden ausführlichen Ab-

---

[1]) Ber. 26, 430. — [2]) JB. f. 1888, S. 1446 ff. — [3]) JB. f. 1884, S. 1314 ff. — [4]) J. pr. Chem. [2] 47, 152—172.



handlung sind noch folgende Angaben zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung [1]) zu entnehmen. Bei der Reaction von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium auf Chlorameisensäuremethylester entstehen *β-Naphtalinsulfinsäuremethylester*, $C_{10}H_7.SO.OCH_3$, und *β-Naphtyldisulfoxyd* [2]). Der Ester ist in viel Petroleumäther löslich, das Disulfoxyd (früher für β-Naphtylsulfonameisensäuremethylester gehalten) darin unlöslich. Der β-Naphtalinsulfinsäureester wird nicht nur durch Kalilauge, sondern auch durch kochendes Wasser leicht gespalten und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in nicht vollkommen dicht verschlossenem Gefäfs. In den beiden letzteren Fällen entstehen β-Naphtalinsulfonsäure und β-Naphtyldisulfoxyd als Umwandlungsproducte der zunächst frei werdenden Sulfinsäure. Bei der Oxydation des Sulfinsäureesters mit Kaliumpermanganat entsteht *β-Naphtalinsulfonsäuremethylester* [3]), $C_{10}H_7.SO_2.OCH_3$, welcher bei 56° schmilzt und aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther in kleinen, gelblichen, stark glasglänzenden, durchsichtigen Tafeln krystallisirt. Die Krystalle sind nach Brugnatelli's Messung monosymmetrisch; $a : b : c = 0,8275 : 1 : 0,6016$; $\beta = 80^{0} 16'$. — Der ebenso dargestellte *α-Naphtalinsulfinsäuremethyester* bildet ein gelbliches, schwach riechendes, in siedendem Petroleumäther schwer lösliches Oel. Durch Kaliumpermanganat wird er zu *α-Naphtalinsulfonsäuremethylester* [3]), $C_{10}H_7.SO_2.OCH_3$, oxydirt; dieser schmilzt bei 78° und krystallisirt nach Brugnatelli in dünnen, hellgelben rhombischen Tafeln mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,8676:1:0,7025$. Durch alkoholisches Ammoniak wird der α- wie der β-Sulfonsäureester zu Methylalkohol und sulfonsaurem Salz verseift; Amid entsteht dabei nicht. — Der *β-Naphtalinsulfonsäureäthylester* wurde als dickflüssiges Oel erhalten, das bei der Oxydation in den ebenfalls öligen, in einer Kältemischung krystallisirenden Sulfonsäureester überging. — *Benzolsulfinsäuremethylester*, *p-Brombenzolsulfinsäuremethylester* und *p-Toluolsulfinsäuremethylester* sind ölig. Der letztgenannte wird durch übermangansaures Kalium zu *p-Toluolsulfonsäuremethylester* oxydirt, einem farblosen Oel, das in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei etwa 30° wieder schmilzt. — Bei der Behandlung von Benzolsulfinsäureäthylester mit nascentem Wasserstoff unter Ausschlufs von Wasser (in die mit Zinkgranalien und Magnesiumpulver versetzte Benzollösung

---

[1]) Ber. 25, 230—233. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1092. Otto, Rössing u. Tröger, J. pr. Chem. [2] 47, 97. — [3]) Vgl. Krafft u. Roos, dieser JB., S. 1092. Ber. 25, 2261.

des Esters wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet) entstehen Alkohol (bezw. Chloräthyl) und Phenyldisulfid: $2(C_6H_5.SO.OC_2H_5) + 6H + 2HCl = (C_6H_5)_2S_2 + 2C_2H_5Cl + 4H_2O$. Wie das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure, so lieferten auch das *Ammoniumsalz* (in wasserhellen Tafeln krystallisirend), das *Aethylaminsalz* (aus alkoholischer Lösung in Nadeln), sowie *Baryum-*, *Zink-* und *Silbersalz* mit Chlorameisensäureester den *Benzolsulfinsäureester*. Dagegen geben nicht nur die Alkalisalze, sondern auch die Zink- und Silbersalze der Sulfinsäuren bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden (Methyljodid, Aethyljodid), welche erst unter höherem Druck über 100° eintritt, ausschliefslich *Sulfone*, z. B. Aethylphenylsulfon, $C_6H_5.SO_2.C_2H_5$. Trotzdem gelang es nicht, den Benzolsulfinsäureäthylester durch Erhitzen für sich oder unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure oder Jod in das isomere Sulfon umzuwandeln. *O. H.*

G. Wendt. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfosäuren in Gegenwart von Infusorienerde. D. R.-P. Nr. 71556 [1]). — Die Wirkung der Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen wird dadurch wesentlich verstärkt, dafs man dem Sulfurirungsgemisch Infusorienerde zufügt. *Th.*

Joh. Pinnow [2]) hat seine Untersuchungen [3]) über die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime fortgesetzt. Er fand, dafs der *Phenyläthenylamidoximbenzolsulfosäureäther* sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° unter Bildung von Benzylharnstoff, Benzolsulfosäure, Phenyläthenylamidoxim und Ammoniak zersetzt wird. Im Weiteren wurde das Verhalten von *Aethenylamidoxim* gegen Benzolsulfochlorid studirt. Das Aethenylamidoxim wurde nach den Angaben von Nordmann [4]) in der Weise dargestellt, dafs die concentrirte, wässerige Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats mit Natriumalkoholat versetzt, zu dem Acetonitril zugegeben und das Gemisch zwei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Der aus dem Aethenylamidoxim und Benzolsulfochlorid gewonnene *Aethenylamidoximbenzolsulfosäureäther*, $C_8H_{10}N_2SO_3$, schmilzt bei 130°, ist in Chloroform, Methylalkohol, heifsem Aethylalkohol und Benzol leicht, in kaltem Alkohol, Benzol und Aether weniger, in Ligroin und Wasser nicht löslich und wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol und ebenso beim Erhitzen

---

[1]) Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 715. — [2]) Ber. 26, 604. — [3]) Ber. 24, 4167. — [4]) JB. f. 1884, S. 603 ff.



mit Wasser auf 160° in Benzolsulfosäure, Ammoniak und Essigsäure bezw. Essigäther gespalten. *Wt.*

R. Otto und J. Troeger [1]) wiesen in einer Notiz über die Constitution der Jodide aromatischer Sulfosäuren darauf hin, dafs in den von ihnen [2]) kürzlich beschriebenen, durch Einwirkung von Jod auf aromatische sulfinsaure Alkalisalze erhaltenen Sulfosäurejodiden auch Jodylverbindungen, d. h. Verbindungen vorliegen, die gewissen Reactionen gegenüber als gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und unterjodiger Säure angesprochen werden dürfen, wonach z. B. das *Benzolsulfosäurejodid* auch *Benzolsulfinsäureunterjodigsäureanhydrid* darstellt. *Wt.*

A. Magnus-Levy [3]) berichtete über die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid. Er erhielt beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Benzolsulfonamid mit einer 40 proc., wässerigen Formaldehydlösung im Ueberschufs und etwas Salzsäure zwei Körper, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen. Der eine in Wasser und Alkali nicht, in Alkohol schwer lösliche, aus Eisessig in schönen, weifsen, bei 217° schmelzenden Nadeln krystallisirende Körper erwies sich als ein *Tribenzolsulfontrimethylentriimid*, $(CH_2NSO_2C_6H_5)_3$. Derselbe wird beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 160° in Ammoniak, Formaldehyd und die Componenten der Benzolsulfosäure gespalten. Es handelt sich bei diesem Tribenzolsulfontrimethylentriimid jedenfalls um einen sechsgliederigen Ring, analog dem im Trioxymethylen vorhandenen. Der neben diesem entstehende zweite, in Alkali ebenfalls unlösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Körper hat die Zusammensetzung $(C_7H_7NSO_2)_2$, und ist wahrscheinlich als ein *Dibenzolsulfondimethylendiimid* aufzufassen. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden, bei 132° schmelzenden Nadeln. *Wt.*

W. Markwald und Al. Ellinger. Ueber ein Derivat des Amidoacetals [4]). — Eine den Aldin (Piperazin-)condensationen der Amidoketone analoge Reaction vollzieht sich, wenn man Säurederivate des Amidoacetals mit concentrirter Salzsäure erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt. Das aus dem Amidoacetal mit Benzolsulfochlorid entstandene Benzolsulfoamidoacetal, ein nur unter Zersetzung siedendes Oel, liefert bei Behandlung mit Salzsäure ein nach mehrmaligen Krystallisationen aus Alkohol reines Product, weifse, bei 163° schmelzende, in den meisten

[1]) Ber. 26, 154. — [2]) Ber. 24, 478 u. 488; J. pr. Chem. [2] 47, 99. — [3]) Ber. 26, 2148. — [4]) Daselbst, S. 98—100.

Lösungsmitteln schwer lösliche Krystalle. Der Körper, der aus dem jedenfalls intermediär sich bildenden Benzolsulfoamidoaldehyd durch Wasserabspaltung entstanden ist, ist das Dibenzolsulfohydroaldin,

$$C_6H_5SO_2.N<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>NSO_2C_6H_5,$$

wobei der Aldehyd als ungesättigter Alkohol reagirt hat. Versuche, die Benzolsulfongruppen abzuspalten, um den Nachweis der Constitution des Körpers zu führen, gelangen nicht, dagegen wurde durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung das Diäthylendiamin (Piperazin) als gegen 180° siedende Flüssigkeit erhalten, das durch seine Reactionen mit Jodwismuthkalium und Platinchlorid, sowie durch sein Dibenzoat identificirt wurde. *Ldt.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Piperazindisulfonderivaten [1]. D. R.-P. Nr. 70055 vom 6. October 1891. — Man erhält die *aromatischen Disulfonpiperazide* der Formel

$$RSO_2N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.SO_2R$$

(worin R; C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ oder $C_{10}H_7$ bedeutet), indem man Aethylenchlorid oder -bromid auf aromatische Sulfonamide (Benzolsulfonamid) im Verhältnifs gleicher Moleküle bei Gegenwart von Alkali einwirken läfst. Man kann auch entweder durch Einwirkung von (1 Mol.) Aethylenchlorid (-bromid) auf ein aromatisches Sulfonamid (2 Mol.) oder durch Einwirkung von Aethylendiamin (1 Mol.) auf ein aromatisches Sulfochlorid (2 Mol.) bei Gegenwart von Alkali *aromatisch substitutirte Aethylendisulfondiamide* (wie *Dibenzoldisulfoäthylendiamid*, $C_6H_5SO_2.NH.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$) herstellen, und auf diese Aethylenchlorid (-bromid) einwirken lassen. Das *Dibenzoldisulfonäthylendiamid* löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus schon durch schwache Säuren gefällt. Das *Dibenzoldisulfonpiperazid* ist ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der o-Toluolsulfosäure bezw. deren Alkalisalze [2]. D. R.-P. Nr. 68708 vom 19. August 1892. — Die sulfonsauren Salze der p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure (erhalten bei der Reduction von p-Diazotoluol-o-sulfosäure mit Disulfiten) werden

[1]) Ber. 26, Ref. 914. — [2]) Daselbst, Ref.: S. 650.



mit verdünnter Alkalilauge oder mit Barythydrat bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt:

$$C_6H_3(CH_3)(SO_3Na)NH.NHSO_3Na + NaOH$$
$$= C_6H_4(CH_3)SO_3Na + N_2 + H_2O + Na_2SO_3.$$

Die bei diesem Procefs frei von der Paraverbindung erhaltene *o-Toluolsulfosäure* soll auf Saccharin verarbeitet werden. *Sd.*

Gerald T. Moody. Studies on Isomeric Change. (II.) Orthoxylene sulphonic Acides[1]). — Es war zu untersuchen, ob 1 2.3.o-Xylolsulfonsäure durch Erhitzen sich umwandeln läfst in 1.2.4.o-Xylolsulfonsäure. Um erstere herzustellen, bromirt man o-Xylol mit 2 Mol. Brom. Hierbei entsteht ein Gemisch des flüssigen und des festen Dibrom-o-xylols. Letzteres hat die Constitution $2CH_3:2Br = 1:2:4:5$; Schmelzpunkt desselben 88°. Durch vorsichtiges Sulfuriren bei 75° mit etwa der zehnfachen Menge 15 proc. Anhydroschwefelsäure entsteht daraus die Dibrom-o-Xylolsulfonsäure, deren Natriumsalz, $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge leicht reducirt wird zum 1.2.3.o-xylolsulfonsauren Natrium. Dasselbe krystallisirt in langen dünnen Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser; das Sulfochlorid bildet Säulen vom Schmelzp. 47°, das Sulfoamid Nadeln, die bei 167° schmelzen. Das Sulfochlorid giebt, mit der vierfachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr im Xylolbade erhitzt, die Sulfonsäure. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung bleiben Krystalle zurück, die sich, mehrere Tage in offenen Gefäfsen aufbewahrt, nicht veränderten und auch nach dieser Zeit noch das bei 167° schmelzende Amid gaben. Wurden dieselben dagegen in einem Strome trockener Luft im Oelbade auf 115 bis 120° erhitzt, so wurden sie grau. Das Amid hatte jetzt den Schmelzpunkt 144°. Die 1.2.3-Säure war also vollständig in die 1.2.4-Säure verwandelt worden. Ein zweiter Versuch zeigte dasselbe Resultat. In beiden Fällen war eine geringe Menge Schwefelsäure entstanden. *Bru.*

F. Valentiner in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Herstellung von p-Butylxylolsulfosäure[2]). D. R.-P. Nr. 69072 vom 20. Aug. 1890. — Ein Gemisch von Isobutylalkohol und m-Xylol (Siedep. 137°) wird unter Abkühlung in 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen. Nach dem Verdünnen und Entfernen des noch nicht angegriffenen Condensationsproductes wird die *p-Isobutylxylolsulfosäure* durch Kochsalz gefällt. *Sd.*

---

[1]) Chem. News 67, 34. — [2]) Ber. 26, Ref. 652.

F. Krafft u. A. Roos haben ihre Untersuchungen[2]) über Sulfosäureester fortgesetzt und nachgewiesen, dafs, während bei der Einwirkung von Methylalkohol in der Kälte auf β-Naphtalinsulfochlorid *β-Naphtalinsulfosäure-Methyläther* gebildet wird, man beim Erhitzen von β-Naphtalinsulfochlorid mit Methylalkohol und ebenso von Benzolsulfochlorid mit Aethylalkohol *β-Naphtalinsulfosäure* bezw. *Benzolsulfosäure* erhält. Man erhält also aus dem Sulfochlorid und Alkohol in der Kälte den Sulfosäureäther und in der Wärme die freie Sulfosäure und haben die Versuche ergeben, dafs der Sulfosäureäther hierbei stets als erstes Product gebildet wird und hierauf durch Einwirkung von Alkohol im Ueberschufs aus ihm die freie Sulfosäure neben einem Alkyläther gebildet wird. Auch das bei 120° schmelzende 1,4-Dibromnaphtalinsulfochlorid, $C_{10}H_5Br_2SO_2Cl$, geht beim Erwärmen mit Alkohol anfangs in den *1,4-Dibromnaphtalinsulfosäure-Aethyläther* über, beim längeren Erhitzen mit Alkohol entsteht aber auch hier 1,4-Dibromnaphtalinsulfosäure und Aethyläther. *Wt.*

R. Otto, A. Rössing und J. Tröger. Zur Kenntnifs einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins[3]). — Aus den Chloriden der α- und β-Naphtalinsulfonsäure haben Verfasser durch Reduction mittelst Zinkstaub in alkoholischer Lösung die entsprechenden Sulfinsäuren dargestellt. Die *α-Naphtalinsulfinsäure* schmilzt bei 84 bis 85°, die *β-Naphtalinsulfinsäure* bei 105°. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) entstehen aus den Sulfinsäuren die entsprechenden Mercaptane. Beim Kochen mit Wasser bilden die Sulfinsäuren neben Sulfonsäuren *Naphtyldisulfoxyde*, $C_{10}H_7SO_2S.C_{10}H_7$ (α-Verbindung Schmelzp. 104 bis 106°, β-Verbindung Schmelzp. 106 bis 108°). Einwirkung von Brom auf sulfinsaure Salze liefert die beiden *Naphtylsulfonbromide*, $C_{10}H_7SO_2Br$ (α-Verbindung Schmelzp. 88 bis 89°, β-Verbindung Schmelzp. 96 bis 97°), Einwirkung von Jod auf sulfinsaures Salz die beiden *Naphtylsulfonjodide*, $C_{10}H_7SO_2J$. Diese Jodide zeigen wie die Jodide der Benzolsulfonsäure und ihrer Homologen die Erscheinung der Tautomerie. Behandelt man die Jodide in Benzinlösung mit molekularem Silber, so erhält man ein Gemisch von Disulfoxyd und Sulfonsäureanhydrid. Durch Behandlung von sulfinsaurem Salz mit Halogenalkylen wurden nachstehende Sulfone dargestellt: *α-Naphtylmethylsulfon*, $C_{10}H_7SO_2CH_3$, vom Schmelzp. 102 bis 103°, *β-Naphtylmethylsulfon*, Schmelzp. 142 bis 143°; *α-Naphtyläthyl-*

---

[1]) Ber. **26**, 2823. — [2]) Ber. **25**, 2255. — [3]) J. pr. Chem. **47**, 94—104.

sulfon, $C_{10}H_7SO_2C_2H_5$, Schmelzp. 88 bis 89°, *β-Naphtyläthylsulfon*, Schmelzp. 43 bis 45°. *Tr.*

Farbenfabriken Elberfeld. Herstellung von Naphtalinpolysulfosäuren[1]). D. R.-P. Nr. 70296. — Man geht von Naphtalinsulfosäuren aus, welche man nach der Methode von Leuckart[2]) erst amidirt, diazotirt und dann auf die entstandenen Diazoverbindungen xanthogensaure Salze einwirken läſst und die entstehenden Körper mit Alkalien zersetzt. Die so entstandenen Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren oxydirt man dann am besten mit Permanganat zu Polysulfosäuren. *Ldt.*

Aminoderivate.

D. Konowaloff[3]) untersuchte die Wärmetönungen bei der Mischung von Aminen mit Säuren. Die Mischungswärme, bezogen auf 1 g der resultirenden Lösung, steigt stetig bis über den Punkt hinaus, wo eine Molekel Anilin (oder Dimethylanilin) mit einer Molekel der niederen Fettsäuren verbunden ist. Eine Richtungsänderung in der Curve oder ein Maximum tritt erst ein bei 2, 3 oder 6 Mol. Säure auf 1 Mol. Anilin. Dieselben Maxima finden sich in den Curven der Wärmecapacitäten dieser Lösungen. Bei höheren Temperaturen verschwinden die Knicke für 2 und 3 Mol. Säure und Maxima für 1 Mol. Anilin und 6 Mol. Säure treten statt dessen auf, so daſs die Curven mit steigender Temperatur unsymmetrischer werden. Ferner hat der Verfasser die Verdünnungswärmen bestimmt und gefunden, daſs die Wärmeentwickelung bei einem gewissen Ueberschuſs des Amins für weiteren Zusatz desselben sehr gering und sogar negativ wird. Er vermuthet dabei einen Zerfall der sauren Salze des Amins und weist auf den Zusammenhang der thermischen Erscheinungen mit den von ihm untersuchten elektrischen Leitfähigkeiten[4]) dieser Lösungen hin. *St.*

Julius Tafel und Ignaz Vogel. Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine[5]). — In der Einwirkung von Harnstoff bei höherer Temperatur auf die Nitrosamine wurde ein neues Mittel gefunden, dieselben nach der folgenden Formel in die secundären Basen überzuführen:

$$2R.N(NO).R_1 + NH_2.CO.NH_2 = 2R.NH.R_1 + 4N + CO_2 + H_2O.$$

---

[1]) Ber. 26, Ref. 955. — [2]) J. pr. Chem. 41, 179. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 211—222; Ref.: Ber. 26, IV, 759. — [4]) Dieser JB., S. 188 u. 189. — [5]) Ber. 26, 335—337.



Der Vorgang ist analog der Einwirkung von Harnstoff auf salpetrige Säure. Die Reaction geht bei 190 bis 200° vor sich. Es wurden Nitrosamine von Tetrahydrochinolin, Tetrahydrochinaldin und Aethylanilin mit Harnstoff zersetzt. Ausbeute betrug nicht über 60 Proc. *Wr.*

A. Trillat. Ueber die Bindung der Gruppe $:CH_2$ in gewissen Aminderivaten[1]). — Die Einwirkung von Formaldehyd auf nicht angesäuerte, wässerige Lösungen der primären und secundären Amine der fetten und aromatischen Reihe verläuft unter Entstehung von Condensationsproducten der allgemeinen Formel $RN:CH_2$ aus den primären, $RR'N.CH_2.NR'R$ aus den secundären Aminen. Es wurden auf diese Weise die Anhydroderivate des Anilins, Phenylhydrazins, des Methylamins, $CH_3N:CH_2$, des Benzidins, $CH_2:N.C_6H_4.C_6H_4.N:CH_2$, des Monomethylamins, $(C_6H_5.CH_3.N)_2:CH_2$, des Naphtylamins, $C_{10}H_7.N:CH_2$, des Phenylnaphthylamins, $(C_{10}H_7.C_6H_5.N)_2:CH_2$, und andere erhalten. Bei Einwirkung des Formaldehyds auf complicirtere Amine, wie solche in den Farbbasen vorliegen, scheint nicht die gröſstmögliche Anzahl von $:CH_2$-Gruppen gebunden zu werden, sondern man erhält wahrscheinlich Gemenge von mehr oder weniger methylenirten Producten. So wurde z. B. durch Einwirkung von Formaldehyd auf Paraleukanilin, welches in einer Mischung von Alkohol und Wasser gelöst war, in der Kälte ein weiſser, bei 198° schmelzender, amorpher Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{15}N_3(CH_2)_2$ entsprach. Bei Gegenwart einer Säure entstand aus Paraleukanilin und Formaldehyd ein Körper von gleicher Zusammensetzung, der indessen im Gegensatz zu dem vorerwähnten in Säuren unlöslich war. *Hr.*

Trillat. Neues Verfahren der Entfärbung von Holzextracten und Säften verschiedener Provenienz[2]). Franz. Pat. Nr. 223442 vom 3. August 1892. — Man erzeugt in dem auf bestimmte Concentration gebrachten Saft oder Extract die Condensationsproducte von primären und secundären aromatischen Aminen und Aldehyden oder ähnlich wirkenden Substanzen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Acroleïn, Aceton, Acetal, Methylal u. s. w.) bei einer Temperatur von 30°. Der entstehende Niederschlag reiſst die färbenden Substanzen mit nieder. *Sd.*

Emil Nickel. Farbenreactionen von Aminen und Aldehyden ohne Säurezusatz[3]). — Die Lösungen der freien aromatischen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 562—565. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, 116. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1413.

Amine (in Alkohol) geben zum Theil mit gewissen Aldehyden Farbenerscheinungen, welche als Unterscheidungsmerkmal sowohl für die Aldehyde, als auch für die Amine gelten können. Von Aminen wurden Anilin, o- und p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, ferner noch das Piperidin, von Aldehyden Anisaldehyd, o- und p-Oxybenzaldehyd, Piperonal und Vanillin untersucht. Alle angeführten Amine, mit Ausnahme des Piperidins, geben bei Gegenwart von Säuren mit den erwähnten Aldehyden gelbe Farbenreactionen. Ohne Gegenwart von Säuren wurde dagegen mit Hülfe von α-Naphtylamin bei den Aldehyden bis auf Salicylaldehyd keine Farbenerscheinung erzielt. Die Aldehyde, bei denen eine unversehrte OH-Gruppe vorhanden ist, o- und p-Oxybenzaldehyd und Vanillin geben auch ohne Säurezusatz eine gelbe Farbenreaction, wenn auch meist nicht so kräftig und so schnell wie mit Säure. Bei den Aldehyden ohne OH-Gruppe, bei Anisaldehyd und Piperonal bleiben die Farbenerscheinungen aus, so lange die Säure fehlt. Die gelbe Färbung, welche Piperidin mit Salicylaldehyd und Vanillin giebt, wird von Säuren vollständig aufgehoben. Das Piperidin giebt mit Holz (Lignin) im Gegensatz zu den aromatischen Aminen sowohl als freie Base, als bei Gegenwart von Säuren gelbe Farbenreactionen. Von dem Propylderivat des Piperidins, dem Coniin, hat bereits A. W. Hofmann gezeigt, dafs es die Ligninreaction giebt. *Hr.*

A. Wülfing. Verfahren zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen[1]). — Die Herstellung von Nitroamidoverbindungen aus Dinitrokörpern durch Einwirkung saurer Reductionsmittel gelingt, wenn man durch Beschränkung von Säure und Wasser dafür Sorge trägt, dafs der zunächst gebildete Nitroamidokörper ungelöst bleibt und so der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels entzogen wird. Das Verfahren besteht darin, dafs die m-Dinitroverbindungen mit $3^1/_2$ Proc. concentrirter Salzsäure oder mit der entsprechenden Menge 30 proc. Essigsäure oder 45 proc. Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von 3,2 Mol. feinem Eisenpulver für 1 Mol. Dinitrokörper erwärmt, statt des bisher gebräuchlichen Ueberschusses an Wasser aber nur etwa 6 Mol. Wasser für 1 Mol. der Dinitroverbindung gleichzeitig in einer für die Regulirug der Reaction geeigneten Weise zugesetzt werden. Die Reactionsmasse enthält neben dem Eisenrückstand das Nitroamin, unveränderte Dinitroverbindung und bis zu 1 Proc. Diamin;

---

[1]) Ber. 26, Ref. 421; D. R.-P. Nr. 67018 vom 2. Mai 1891.

der Nitroamidokörper wird durch Auslaugen mit heifsem Benzol, Toluol u. s. w. rein erhalten. *Hr.*

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin[1]). D. R.-P. Nr. 65212 vom 30. Oct. 1891. — Oxanilid wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandlung mit Salpetersäure in die *Dinitrooxanilid-disulfosäure* übergeführt. Letztere Säure läfst sich leicht durch Aussalzen abscheiden und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Autoclaven auf 170° *o-Nitranilin*, Oxalsäure und Schwefelsäure. *Sd.*

Eugen Bamberger und F. Meimberg. Directe Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol[2]). — Bei Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf eine wässerige Lösung von Anilin bei 0° unter den im Originale genau beschriebenen Versuchsbedingungen wurde neben Azobenzol auch *Nitrobenzol* erhalten. Aus 48 g Anilin wurden nicht mehr als etwa 3 ccm Nitrobenzol in reinem Zustande gewonnen. Die Thatsache, dafs der Nachweis von Nitrosobenzol in den Producten der Reaction nicht gelang, spricht nicht gegen die Annahme seiner primären Entstehung. Bei der Reduction einer alkalischen Diazobenzollösung mit Zinnoxydul wurden neben anderen schon früher bei dieser Operation erhaltenen Substanzen auch *Hydrazobenzol* (in Form von Benzidin) und *Phenylhydrazin* isolirt. *Hr.*

O. Fischer und J. Trost. Ueber Oxydation von Anilinbasen mit Natriumsuperoxyd[3]). — Die oxydirende Wirkung des Superoxyds in Lösung ist verschieden, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird. In saurer Lösung erhält man leicht complicirte Producte. *Anilin*, in wässeriger Lösung mit einer 10 proc. Natriumsuperoxydlösung am Rückflufskühler gekocht, liefert Nitrobenzol. In essigsaurer Lösung entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, aus welchem mit Wasserdampf etwas Azobenzol abgetrieben wurde, während der Rückstand an Chloroform Dianilidochinonanil abgab. In salzsaurer Lösung entsteht Anilinschwarz. *o-Amidophenol* giebt in wässeriger Lösung o-Nitrophenol in einer Ausbeute von 8 bis 10 Proc. In salzsaurer Lösung entstand ein Gemenge eines rothen und dunkel schwarzbraunen Farbstoffs, aus dem durch Sublimation Triphendioxazin isolirt werden konnte. Die drei *Phenylendiamine* liefern die entsprechen-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 115. — [2]) Daselbst, S. 496—497. — [3]) Daselbst, S. 3083—3085.

den Nitraniline in nur geringer Ausbeute (7 bis 10 Proc.). Beim *o-p-Toluylendiamin* (Schmelzp. 99°) gelingt es, beide Amidogruppen nach einander durch Nitrogruppen zu ersetzen. Bei mäfsiger Temperatur entsteht p-Nitro-o-toluidin vom Schmelzp. 107°, bei Siedehitze nach einhalbstündigem Kochen o-p-Dinitrotoluol (Schmelzp. 70,5°). *Hr.*

A. Berg. Ueber Chlorderivate der Propylamine, Benzylamine, des Anilins und p-Toluidins [1]). — Nach der früher [2]) beschriebenen Methode wurden folgende am Stickstoff chlorirten Amine (Chloramine) dargestellt. *Propylchloramin*, $C_3H_7.NHCl$, eine stechend riechende farblose Flüssigkeit, $d_0 = 1{,}021$, bei 15° leichter als Wasser, zersetzt sich schon bei gelinder Temperaturerhöhung. *Propyldichloramin*, $C_3H_7.NCl_2$, grünlichgelbe Flüssigkeit, $d_0 = 1{,}177$, siedet bei 117° ohne Zersetzung. *Dipropylchloramin*, $(C_3H_7)_2NCl$, farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, $d_0 = 0{,}923$, siedet bei 143° (771 mm Druck), giebt mit alkoholischem Cyankalium *Dipropylcyanamid* (Siedep. 140° bei 18 mm Druck). *Benzylchloramin*, C_7H_7NHCl, ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, das nach wenigen Minuten trübe wird und sich entzündet. *Benzyldichloramin*, $C_7H_7NCl_2$, ist erhältlich aus dem Monochloramin durch mehrfach wiederholtes Waschen mit immer stärkerer Schwefelsäure. Es ist ein grünlichgelbes Oel von $d_0 = 1{,}282$, nicht destillirbar und erstarrt bei niederer Temperatur zu gestreiften, gelben Prismen, welche bei — 11,5° schmelzen. *Dibenzylchloramin*, $(C_7H_7)_2NCl$, krystallisirt in rhomboëderähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 56°, riecht nach bitteren Mandeln, ist wenig löslich in 93 proc. Alkohol (3,2 Thle. in 100 Thln. bei 16°), sehr leicht löslich dagegen in diesem Mittel bei höherer Temperatur (493,6 Thle. in 100 Thln. bei 53°). Die aus Anilin und Paratoluidin erhältlichen Chloramine sind äufserst unbeständig. *Hr.*

V. Merz und S. Paschkowezky. Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine [3]). — Brombenzol wirkt bei 350° auf Anilin unter Bildung geringer Mengen Diphenylamin ein, mehr des letzteren Körpers entsteht bei Anwendung von Aetznatron oder besser des nicht zusammenschmelzenden Natronkalkes von etwa 20 Proc. Natrongehalt. Die Methode mit Natronkalk wurde zur Darstellung mehrerer secundärer aromatischer Amine benutzt. — *Phenyl-p-tolylamin* wurde aus *Brombenzol* und *p-Toluidin* zu gleichen Theilen durch längeres Erhitzen mit dem

---

[1]) Compt rend. 116, 327—329. — [2]) JB. f. 1890, S. 931. — [3]) J. pr. Chem. [2] 48, 454—466.

mehrfachen Gewicht scharf getrockneten Natronkalkes auf 350° im geschlossenen Rohre in einer Ausbeute von etwa 25 Proc. der Theorie gewonnen. Bei Verwendung der dreifachen Menge Toluidin wurde etwa 55 Proc. des Brombenzols in das secundäre Amin übergeführt. Als Nebenproducte wurden *Phenol* und *Phenyläther* nachgewiesen. — *Chlorbenzol* liefert unter den gleichen Umständen eine weit geringere Ausbeute von Phenyltolylamin, als Brombenzol. *Jodbenzol* ergab stark wechselnde Ausbeuten. — Das gleiche Phenylparatolylamin wurde nach dieser Methode aus *p-Bromtoluol*, *p-Jodtoluol* und *Anilin* gewonnen. — *Phenyl-o-tolylamin* wurde aus Brombenzol, o-Toluidin und Natronkalk im Gewichtsverhältnifs 1:3:8 durch achtstündiges Erhitzen auf etwa 390° in Ausbeuten von 22 bis 33 Proc. der auf das verwendete Brombenzol berechneten Menge erhalten. Nebenbei entstand etwas Diphenyloxyd. — *Diphenylamin* entstand bei achtstündigem Erhitzen von Brombenzol mit Anilin und Natronkalk auf 360 bis 380° in folgenden Ausbeuten: Gleiche Theile Anilin und Brombenzol und 4 Thle. Natronkalk lieferten 24 Proc., 3 Thle. Anilin, 1 Thl. Brombenzol und 8 Thle. Natronkalk dagegen 54 Proc. der aus dem verwendeten Brombenzol berechneten Menge Diphenylamin. — Die Entstehung von *Triphenylamin* aus Diphenylamin und Brombenzol unter den gleichen Bedingungen konnte bisher nicht nachgewiesen werden. — *Di-p-tolylamin.* Je 1,3 Thle. Bromtoluol und p-Toluidin mit 8 Thln. Natronkalk acht Stunden auf 390° erhitzt geben circa 40 Proc. der theoretisch möglichen Menge an secundärer Base. — Anschliefsend an diese Versuche haben die Verfasser die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Brombenzol* bei Gegenwart von Natronkalk studirt, indem sie 2 g Ammoncarbonat oder 5 g Chlorcalciumammoniak (20 proc.) mit 5 g Brombenzol und 40 g Natronkalk acht Stunden im geschlossenen Rohre auf 360 bis 370° erhitzten. Es entstand dabei nur eine geringe Menge Anilin. — Bei sämmtlichen Versuchen haben die Verfasser, um die Zertrümmerung der Einschmelzröhren einzuschränken, die Reactionsmasse nicht direct in diese, sondern in ein einseitig geschlossenes dünnwandiges Glasrohr gegeben und erst dieses wieder in die Einschmelzröhre gebracht. Die Isolirung der Amine geschah durch Ausziehen der Reactionsmassen mit Aether, Destillation des Aetherextractes mit Wasserdampf und Fällen des trockenen ätherischen Auszuges des Destillates mit Chlorwasserstoff. Behufs Identificirung wurden die Basen destillirt und durch Umkrystallisiren aus Petroläther oder Alkohol gereinigt und analysirt. *Tf.*

P. Ehrlich und Georg Cohn. Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin [1]). — Die Chloride von Säuren und Sulfonsäuren, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäureester u. a. reagiren leicht mit den Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Amine und Amidophenole. Benzoylchlorid liefert mit Nitrosodimethylanilin als einziges Reactionsproduct in fast quantitativer Ausbeute einen Körper der Formel $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$, als gelblich gefärbten Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht, in Benzol und Aether sehr schwer, in Ligroin nicht löslich ist. Aus Alkohol wird die Verbindung durch Aether in weifsen, leicht zersetzlichen Flocken gefällt, welche bei 91 bis 92° schmelzen. Die Substanz giebt nicht die Liebermann'sche Reaction und wird durch Zinkstaub schon in der Kälte in p-Amidodimethylanilin übergeführt. Die durch Vereinigung gleicher Molekeln Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid entstandene Verbindung besitzt aufserordentliche Fähigkeit, sich mit Basen und Phenolen zu Farbstoffen zu condensiren. So tritt z. B. die Bildung von Toluylenblau schon in der Kälte sofort ein, wenn die alkoholischen Lösungen von Toluylendiamin und der besprochenen Benzoylverbindung gemischt werden. Als Constitutionsformeln der Verbindung kommen nur die folgenden in Betracht:

$N(CH_3)_2$ — C_6H_4 — $Cl.N.O.CO.C_6H_5$ und $N(CH_3)_2Cl$ — C_6H_4 — $NO.CO.C_6H_5$

Für die erstere spricht die aufserordentliche Reactionsfähigkeit während die zweite chinoide Formel mehr den modernen Anschauungen über die Constitution der Nitrosoverbindungen Rechnung trägt. *Hr.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. II [2]). — Monomethyl- und Monoäthylanilin liefern leicht und glatt unter gleichen Bedingungen Tribromderivate, das Diphenylamin ein Tetrabromid (langsam). Dimethyl- und Diäthylanilin nehmen nur 2 At. Brom auf, so dafs diese tertiären Amine dem o-Toluidin an die Seite zu stellen sind. Andererseits bemerken Rosenstiel und Weinberg (Compt. rend. **115**, 180—182; Ber. **25**, 728), dafs in gewissen Reactionen die in o-Stellung zum Stickstoff befindliche Methylgruppe einem

[1]) Ber. **26**, 1756—1757. — [2]) J. pr. Chem. **48**, 315—322.

secundären Amin die Eigenschaften eines tertiären, einem tertiären mit freier Parastellung die Eigenschaft eines tertiären p-substituirten Amins, einem p-amidirten tertiären Amin die Eigenschaften eines tertiär-secundären Diamins verleiht. Das Acetanilid geht mit nascirendem Brom in das p-Brom-acetanilid über, entsprechend das o-Acettoluidid in das p-Brom-o-acettoluidid. Beim Paraacettoluidid entsteht o-Brom-p-acettoluidid. Verfasser zeigt nun, wie sich diese Beobachtungen zwanglos der früher von ihm aufgestellten Benzolconfiguration anschmiegen, und wie selbst anscheinende Unregelmäfsigkeiten als eine Forderung dieser Theorie erscheinen (vgl. J. pr. Chem. 44, 137). *My.*

K. Jedlicka. Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und correspondirende Halogenverbindungen [1]). — Die freien Nitrophenole reagiren schlecht oder gar nicht mit Aethylendiamin (welches bei den Versuchen stets in wässeriger Lösung von 75 Proc. Gehalt angewendet wurde); reactionsfähiger sind die Nitrophenolmethyläther, und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Am leichtesten condensiren sich mit dem Aethylendiamin die Chlor- bezw. Bromnitrobenzole, und zwar auch diese zunehmend leichter mit der steigenden Zahl der Nitrogruppen. *Di-o-nitrodiphenyläthylendiamin*, $C_2H_4(NH.C_6H_4.NO_2)_2$, bildet kleine, orangerothe Nädelchen, welche bei 190° schmelzen, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol und kaltem Benzol wenig löslich sind, und sich am besten in heifsem Benzol lösen. Es bildet sich aus o-Nitranisol beim Erhitzen mit Aethylendiamin im geschlossenen Rohre auf 180°, ebenso jedoch in geringerer Ausbeute bei Anwendung von o-Bromnitrobenzol. Die *Diacetyl-* und die *Dibenzoylverbindung* dieses Körpers schmelzen bei 215 bis 216° bezw. 218 bis 220°. *Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin* bildet sich in sehr geringer Menge aus p-Nitrophenol erst bei hoher Temperatur, leichter aus p-Nitranisol und aus p-Bromnitrobenzol. Es bildet aus heifsem Nitrobenzol zu Büscheln vereinigte, gelbbraune Nädelchen vom Schmelzp. 216°. *Tetranitrodiphenyläthylendiamin* bildet sich aus dem o-p-Dinitrophenolmethyläther schon bei der Temperatur des siedenden Wasserbades und aus Bromdinitrobenzol bereits in der Kälte. Es stellt ein schön gelbes, nur in heifsem Nitrobenzol lösliches Pulver vom Schmelzp. 302 bis 303° dar. *Tetranitroditertiärbutyldiphenyläthylendiamin* entsteht aus dem Methyläther des Dinitrobutylphenols schon auf dem Wasserbade. Es bildet in heifsem Benzol

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 193—208.

lösliche, schwefelgelbe Nädelchen, die bei 174 bis 175° schmelzen. *Hexanitrodiphenyläthylendiamin* bildet sich aus dem Pikrinsäuremethyläther bei gewöhnlicher Temperatur und aus Pikrylchlorid unter starker Erwärmung. Es hat schwach sauren Charakter und krystallisirt aus heifsem Nitrobenzol in glänzenden, messinggelben Blättchen vom Schmelzp. 230°. *Hr.*

A. Michaelis. Die Thionylamine der aromatischen Reihe [1]). — Die Thionylamine dieser Reihe entstehen fast immer in glatter Reaction, wenn man das salzsaure Salz des betreffenden Amins mit Benzol übergiefst und nach Zusatz von 1 Mol. Thionylchlorid so lange am Rückflufskühler kocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht und klare Lösung eingetreten ist. a) *Thionylanilin und dessen Homologe.* Das *Thionylanilin* ist eine gelbe, bei 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2360 bei 15° und der Dampfdichte 5,13 (ber. 4,81), welche aromatischen und zugleich stechenden Geruch besitzt. Bei Einwirkung von Chlor bildet sich das gewöhnliche Trichloranilin, bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_5NSCl_2$, welche jedoch nur in Lösung existenzfähig ist und mit Wasser sich in Anilin, Schwefeldioxyd und Salzsäure zerlegt. Auf Hydrazobenzol wirkt das Thionylanilin oxydirend unter Bildung von Azobenzol nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH.NH.C_6H_5 + 2\,C_6H_5N:SO = 3(C_6H_5)_2N_2 + 2\,H_2O + S.$$

Condensationen des Thionylanilins mit primären, secundären und tertiären Aminen (von U. Schönenberg). Als Hauptproduct der Condensation gleicher Molekeln von Thionylanilin und Anilin im Einschmelzrohre bei 200° wurde ein in Alkohol fast unlösliches, dunkelblaues, schwach kupferglänzendes Pulver von der Formel $C_{18}H_{19}N_3SO$ oder $C_{18}H_{17}N_3SO$ erhalten. Mit Diphenylamin und Chlorzink entsteht bei 180° unter Entweichen von Schwefeldioxyd ein in Chloroform, Eisessig und Alkohol mäfsig löslicher, dunkelblauer Farbstoff $C_{18}H_{16}N_2SO$ oder wahrscheinlicher $C_{18}H_{14}N_2SO$. Mit Monomethylanilin und Aluminiumchlorid bei 90° bildet sich ein Farbstoff, der ein blauviolettes Pulver darstellt, das mit violettrother Farbe in Eisessig und Anilin leicht löslich ist. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{20}N_3SO_2$ oder $C_{20}H_{19}N_3SO$. Mit Dimethylanilin (2 Mol.) und Chlorzink bei 70° wird neben Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (Schmelzp. 125°), die Leukoverbindung eines Phenylmethylvioletts, *Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan*, $C_{29}H_{31}N_3$, erhalten, welche aus Alkohol in irisirenden Blättchen

[1]) Ann. Chem. 274, 200—266.

vom Schmelzp. 176° krystallisirt, ein *Pikrat* vom Schmelzp. 185° liefert und bei der Oxydation in salzsaures Tetramethylphenyl-p-rosanilin übergeführt wird. — *Substituirte Thionylaniline* (von Hümme). Diese Verbindungen sind meist feste, schön krystallisirende Körper, welche durch Erwärmen mit Wasser in die ursprünglichen Amine zurückverwandelt werden. Sie vermögen sich mit den ursprünglichen Aminen und Benzaldehyd zu wohlcharakterisirten Verbindungen zu vereinigen. *Thionyl-p-* und *m-chloranilin* [1]). *Benzaldehyd-m-chlorphenylthionaminsaures m-Chloranilin*, $2(C_6H_4ClNH_2)$, SO_2, C_6H_5COH, bildet feine, weiſse Nadeln, die bei 108° schmelzen. *Thionyl-o-chloranilin*, gelbes Oel, bei — 8° erstarrend. *Thionyl-p-bromanilin*, glänzende, goldgelbe Tafeln, welche bei 60 bis 61° schmelzen. Das *Additionsproduct* mit p-Bromanilin und Benzaldehyd bildet weiſse Nadeln vom Schmelzp. 122°. *Thionyl-m-bromanilin*, gelbe Tafeln, die bei 32° schmelzen, bildet mit m-Bromanilin und Benzaldehyd weiſse, bei 101 bis 102° schmelzende Nadeln. *Thionyl-o-bromanilin*, gelbbräunliche Flüssigkeit, beim Abkühlen zu gelben Krystallen erstarrend. Die Benzaldehydverbindung bildet bei 93° schmelzende Nadeln. *Thionyltetrabromanilin*, gelbe, bei 78° schmelzende Nadeln, ist leicht zersetzlich und bildet mit Benzaldehyd und Tetrabromanilin keine Verbindung. *Thionyl-p-jodanilin*, gelbbraune Tafeln vom Schmelzp. 54°, die Additionsverbindung mit Benzaldehyd und Jodanilin bildet weiſse Nadeln vom Schmelzp. 121 bis 122°. *Thionyl-m-dijodanilin* bildet gelbe Tafeln (Schmelzp. 74°), die *Benzaldehydverbindung* weiſse Nadeln (Schmelzp. 78°). Die *Additionsproducte* von *Benzaldehyd* und *Nitranilin* an das schon früher beschriebene Thionyl-m- und p-nitroanilin bilden gelbe Kryställchen, welche bei 91° bezw. 95 bis 96° schmelzen. *Thionyl-o-nitranilin*, kleine, gelbe, gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 52°. Die *Benzaldehydverbindung* bildet bei 88° schmelzende, gelbe Nadeln. — *Thionyl-p-toluidin* [2]) hat das spec. Gew. 1,1685 bei 15°. *Thionyl-m-toluidin* ist eine dünne, gelbe Flüssigkeit, beständiger gegen Wasser als die isomeren Thionyltoluidine. — *Condensation des Thionyl-p-toluidins mit aromatischen Aminen* (von U. Schönenberg). Mit Anilin wurde ein rothbraunes, sehr schwefelreiches Product erhalten. Mit Diphenylamin und Aluminiumchlorid bei 180° im Oelbade entstand ein blauschwarzes, glänzendes Pulver, $C_{19}H_{16}N_2SO$, löslich in Eisessig, Chloroform und concentrirten Mineralsäuren. Mit

---

[1]) Ber. 24, 754. — [2]) Michaelis u. Herz, JB. f. 1890, S. 982; Ber. 24, 752.

Dimethylanilin (2 Mol.) und Chlorzink bei 80° bildete sich eine Leukobase, *Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan*, in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 177°, welche ein *Pikrat* vom Schmelzp. 184° lieferte. — *Substituirte Thionyltoluidine* (von Siebert). *Thionyl-m-brom-p-toluidin*, kleine, gelbbraune, bei 47° schmelzende Krystalle. *Thionyl-m-brom-o-toluidin* bildet grofse, bei 50° schmelzende, gelbbraune Rhomboëder oder dicke Prismen. *Thionyl-o-nitro-p-toluidin*, dünne, gelbe, oder dickere, gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 44°. *Thionyl-m-nitro-p-toluidin*, gelbrothe, krystallinische, leicht zersetzliche Masse vom Schmelzp. 38 bis 39°. — *Thionylxylidine* (von Junghans). *Asymmetrisches m-Thionylxylidin* ($CH_3 : CH_3 : NSO = 1:3:4$) ist eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,149 bei 14°, die bei 238° siedet und bei —15° noch nicht erstarrt. Das *Additionsproduct* mit *Benzaldehyd* bildet weifse, dünne Prismen und schmilzt bei 98°, dasjenige mit *Anisaldehyd* bei 111°. *a-Thionyl-o-xylidin*, ($CH_3 ; CH_3 : NSO = 1:2:4$), destillirt als gelbe Flüssigkeit unter 20 mm Druck in einer Kohlensäureatmosphäre bei 131°, welche bei — 9° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. *Thionylfluor-m-xylidin* bildet ein gelbes, unter 45 mm Druck bei 142 bis 144° übergehendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. *Thionyl-p-xylidin* ($CH_3 : CH_3 : NSO = 1:4:2$) ist eine röthlichgelbe Flüssigkeit, die bei — 8° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Versetzt man die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit der freien Base und Benzaldehyd, so erhält man *Benzyliden-p-xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2N : CHC_6H_5$, in grofsen, bei 96° schmelzenden Tafeln. — *Thionylcumidine*. *Thionylpseudocumidin* ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck bei 246°, bei 20 mm Druck bei 129° siedet und bei —10° erstarrt, vom spec. Gew. 1,078 bei 14°. Das *Additionsproduct* von *Pseudocumidin* und *Benzaldehyd* bildet kleine weifse Prismen vom Schmelzp. 108°, die analoge Verbindung mit *Zimmtaldehyd* gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 68°. *Thionylcumidin* ist ein hellgelbes Oel, welches unter 60 mm Druck bei 156 bis 158° übergeht. *Thionylmesidin* siedet bei 241°, erstarrt bei —11° und hat das spec. Gew. 1,121 bei 14°. Es ist gegen Wasser das beständigste aller Thionylamine und kann mit Wasserdämpfen destillirt werden. Das *Additionsproduct* mit *Benzaldehyd* und *Base* bildet kleine, weifse Krystallnadeln, die bei 88° schmelzen, dasjenige mit *Anisaldehyd* und *Mesidin* schmilzt bei 79,5°. *Thionylnitromesidin* bildet hellgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen vom Schmelzp. 77°, *Thionyldinitromesidin* dunkelgelbe, glänzende Nädelchen, die bei 127° schmelzen. — b) *Thionylchlorid*

gegen Amidophenole und Amidobenzoësäuren (von Haegele). Aus den isomeren Amidophenolen konnten keine Thionylverbindungen erhalten werden; dagegen lassen sich Aldehydverbindungen von Phenolthionaminsäuren darstellen. *Benzaldehydphenol-p-thionaminsäure*, $HO.C_6H_4.NH_2, SO_2, C_6H_5COH$, entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von p-Amidophenol mit trockenem Schwefligsäuregas gesättigt und die berechnete Menge Benzaldehyd hinzugefügt wird, in Gestalt farbloser, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslicher Blättchen. Der Körper geht beim Erwärmen unter Abgabe von Schwefeldioxyd und Wasser in das Benzyliden-p-amidophenol (Schmelzp. 183°) über. Die in gleicher Weise erhaltene *Anisaldehydverbindung* bildet schneeweifse Krystalle, die bei 140° citronengelb werden und bei 188° schmelzen, indem sie in Methoxybenzyliden-p-amidophenol übergehen. Die Methyl- und Aethylamidophenolester lassen sich leicht in Thionylverbindungen überführen. *o-Thionylanisidin*, $CH_3O.C_6H_4.N:SO$, ist eine rothbraune Flüssigkeit, welche unter 65 mm Druck bei 203° siedet. *p-Thionylphenetidin* bildet hellgelbe Nadeln, die bei 32° schmelzen. — *Thionylchlorid* und *m-Amidobenzoësäure* (von Siebert). Thionylchlorid wirkt auf m-Amidobenzoësäure wasserentziehend, indem Amidobenzoësäureanhydrid, Schwefeldioxyd und Salzsäure entstehen. Dagegen liefern die Ester dieser Säure Thionylverbindungen. *Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester*, $COOC_2H_5.C_6H_4.N:SO$; ist ein gelbes, dickflüssiges Oel, das unter 100 mm Druck bei 195° siedet. Die entsprechende *Methylverbindung* geht unter 90 bis 100 mm Druck bei 212° als gelbes Oel über, welches alsbald zu einer harten, gelben, krystallinischen Masse vom Schmelzp. 57° erstarrt. — *Thionylchlorid gegen Monamido- und Diamidoazobenzol* (von Schuhmacher). *Thionylmonamidoazobenzol*, $C_6H_5N:NC_6H_4.N:SO$, bildet rothviolette, stark glänzende Nädelchen, die bei 113° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. *Thionyldiamidoazobenzol (Thionylchrysoidin)*,

$$C_6H_5N:N.C_6H_3<^{N:SO}_{N:SO},$$

bildet rothe, schillernde Nadeln vom Schmelzp. 88°. — *Thionylnaphtylamin* (von Buntrock). *Thionyl-α-naphtylamin* geht unter 100 mm Druck bei 226° als dunkelgelbes, in der Vorlage zu rothgelben feinen Nadeln vom Schmelzp. 33° erstarrendes Oel über, welches bei lang andauernder Berührung mit kaltem Wasser in Naphtylthionaminsäure verwandelt wird. *Benzaldehydnaphtylthionaminsaures Anilin*, $C_{10}H_{17}NH_2, C_6H_5NH_2, SO_2, C_6H_5COH$, entsteht aus der vorhergenannten Verbindung bei Zusatz von

Anilin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung und bildet warzenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 103°. Das entsprechende *α-Naphtylaminsalz* bildet bei 84° schmelzende Nädelchen. *Thionyl-β-naphtylamin* bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 53° schmelzen. Das *Additionsproduct* mit *β*-Naphtylamin und Benzaldehyd schmilzt bei 117°, das entsprechende mit Anisaldehyd bei 110°. Mit Salicylaldehyd erhält man das *Oxybenzyliden-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{17}N:CHC_6H_4.OH$. *Thionyl-o-brom-β-naphtylamin* bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°, ist gegen Wasser sehr beständig und bildet mit den Aldehyden keine schwefelhaltigen Additionsproducte. Mit Salicylaldehyd entsteht das *Oxybenzyliden-o-brom-β-naphtylamin*, $C_{10}H_6BrN:CH.C_6H_4.OH$, in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 144 bis 145°. *Thionylnitro-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylamin* bildet rothgelbe, büschelförmig vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 89°, *Thionyl-α_1-α_2-nitronaphtylamin* gelbe, bei 134 bis 135° schmelzende Nädelchen. — *Thionylchlorid und aromatische Diamine. Thionyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(N:SO)_2$, schmilzt bei 44° und bildet gelbe, drüsenförmig vereinigte Krystalle. *m-Phenylenmonothionaminsäure*, $NH_2.C_6H_4NHSO_2H$, scheidet sich als graues, krystallinisches Pulver aus, wenn Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung von m-Phenylendiamin geleitet wird. Die Säure ist äufserst unbeständig und verliert an der Luft schweflige Säure unter Zurücklassung von m-Phenylendiamin. *Thionyl-p-phenylendiamin* krystallisirt aus Benzol in monoklinen, bis 5 cm langen Säulen und schmilzt bei 115 bis 116°. Aus Thionylchlorid und o-Phenylendiamin wird das von Hinsberg[1]) entdeckte Piazthiol erhalten. *Thionyl-m-toluylendiamin* krystallisirt in gelben Drusen, die bei 72 bis 73° schmelzen. *Thionylbenzidin*, $OS:N.C_6H_4.C_6H_4.N:SO$, bildet feine, rothe, bei 82° schmelzende Nadeln. *Thionyltolidin*,

$$\begin{array}{l}CH_3.C_6H_3.N:SO\\ \quad\;\, \dot{}\\ CH_3.C_6H_3.N:SO\end{array},$$

rothviolette, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 90°. *Thionyldiamidostilben*,

$$\begin{array}{l}CH.C_6H_4.N:SO\\ \ddot{C}H.C_6H_4.N:SO\end{array},$$

rothe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 201 bis 202°. *Hr.*

A. Michaelis u. O. Storbeck. Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Benzylamin[2]). — Das Benzylamin, welches den Uebergang von den aliphatischen Aminen zu den aromatischen

[1]) JB. f. 1889, S. 1060 ff. — [2]) Ann. Chem. 274, 197—200.

vermittelt, liefert mit Thionylchlorid nicht Thionylbenzylamin, sondern es bildet sich Benzaldehyd neben salzsaurem Benzylamin und einer schwefelhaltigen Verbindung. Diese schwefelhaltige Verbindung konnte in gröfserer Menge bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin in ätherischer Lösung erhalten werden. Bei dieser Reaction bildet sich Benzylidenanilin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH_2.NH_2 + C_6H_5NSO = C_6H_5CH:NHC_6H_5 + NH_2SO.$$

Bezüglich der Aufklärung dieser Reaction wird auf das folgende Referat verwiesen. *Hr.*

A. Michaelis. Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologe, sowie über einige Derivate des letzteren[1]). — Wie Michaelis und Storbeck[2]) gezeigt haben, entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin nicht Thionylbenzylamin, sondern Benzaldehyd und dem entsprechend durch Einwirkung von Thionylanilin auf das genannte Amin Benzylidenanilin. In Gemeinschaft mit G. Schröter hat der Verfasser die zuletzt genannte Reaction hinsichtlich ihres Vorganges aufzuklären gesucht. Die neben Benzylidenanilin entstehende, in Aether unlösliche, schwefelhaltige Verbindung lieferte mit Wasser eine Lösung, aus welcher sich beim Verdunsten über Schwefelsäure farblose Krystalle von trithionsaurem Ammon, $(NH_4)_2S_3O_6$, abschieden. In der Mutterlauge dieser Krystalle befand sich thioschwefelsaures Ammon. Das aus dem ätherischen Filtrat erhaltene Benzylidenanilin lieferte bei der Spaltung durch verdünnte Salzsäure Benzaldehyd, aus dessen Lösung in Benzol beim Concentriren im Exsiccator sich Schwefel abschied. Will man sich von der Bildung der so festgestellten Körper Rechenschaft geben, so mufs man annehmen, es seien anstatt der genannten polythionsauren Salze wasserärmere Verbindungen, also Amide bezw. Ammonsalze, von Amidosäuren entstanden, die erst durch Wasseraufnahme in die gefundenen Salze übergingen. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

$$2C_6H_5CH_2NH_2 + 2C_6H_5NSO = 2C_6H_5N:CHC_6H_5 + SO_2<^{SNH_4}_{NH_2},$$

$$5C_6H_5CH_2NH_2 + 5C_6H_5NSO = 5C_6H_5N:CHC_6H_5 + 3NH_3 + S_2 + S<^{SO_2NH_2}_{SO_2ONH_4}.$$

In Gemeinschaft mit E. Linow hat ferner Verfasser die Einwirkung des Thionylchlorids auf die Homologen des Benzylamins

[1]) Ber. 26, 2162—2171. — [2]) Vgl. das vorhergehende Referat.

untersucht. *Thionyltolubenzylamine*, $C_8H_9N:SO$, entstehen bei Einwirkung äquimolekularer Mengen von Base und Thionylchlorid in Benzollösung. Man erhitzt so lange, bis das zuerst abgeschiedene salzsaure Salz fast ganz verschwunden und die Salzsäureentwickelung beendet ist. Das Filtrat wird durch Destillation im luftverdünnten Raume von Benzol befreit. Die hinterbleibende dunkle Flüssigkeit wird in trockenem, unter 50° siedendem Petroläther gelöst und nach dem Filtriren das Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrome entfernt. Die Thionylamine stellen klare, hellbräunliche, aromatisch riechende Flüssigkeiten dar. Erhitzt man dieselben auf 130 bis 140°, so verwandeln sie sich in eine dunkle, dickflüssige Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf die entsprechenden Aldehyde in geringer Menge erhalten werden. — *Thionyl-β-phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N:SO$, in gleicher Weise aus dem β-Phenyläthylamin erhalten, bildet eine gelbe, bei 170 bis 173° unter 25 mm Druck siedende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und wird beim Erhitzen von Wasser in die Base und Schwefeldioxyd zerlegt. *β-Phenyläthylthionaminsäure*, $C_6H_5CH_2.CH_2N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2H}{H}$ fällt als weifses, amorphes Pulver, wenn man Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung des Amins einleitet. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und sublimirt, ohne zu schmelzen. Versetzt man die wässerige Lösung mit der äquivalenten Menge von Phenyläthylamin, so krystallisirt das *phenyläthylthionaminsaure Phenyläthylamin* in rhombischen, schwer löslichen Prismen aus, die beim Erhitzen sublimiren, ohne zu schmelzen. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit Benzaldehyd, so scheidet sich die *Verbindung* $C_6H_5CH_2.CH_2.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2H}{CH(OH).C_6H_5}$ in weifsen Krystallen aus, die bei 114° schmelzen. Das *Acetylphenyläthylamin*, $C_6H_5CH_2.CH_2NHCOCH_3$, aus Essigsäureanhydrid und der Base erhalten bildet bei 51° schmelzende Krystalle, während die *Benzoyl*verbindung bei 116° schmilzt. Mit Phenylsenföl bildet die Base den *Thioharnstoff*, $CS{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NHCH_2.CH_2.C_6H_5}$, welcher bei 106° schmilzt. Das *Pikrat* des *Phenyläthylamins* schmilzt bei 168°. — *Thionyl-α-phenyläthylamin*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}{>}CH.N:SO$, bildet eine nicht destillirbare, bräunlichgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Alkali sofort in die Base und schwefligsaures Salz zerfällt. Bei 200° im geschlossenen Rohre verwandelt es sich in eine dunkle

Masse, aus welcher durch Destillation mit alkalischem Wasser Acetophenon isolirt werden konnte. *α-Phenyläthylthionaminsäure*, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>CHN<\frac{SO_2H}{H}$, gleicht der Thionaminsäure des β-Phenyläthylamins. Das α-Phenyläthylamin wurde aus dem Phenylhydrazon des Acetophenons durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Aus der Base und Senföl. entsteht der *α-Phenyläthylthioharnstoff* in seidenglänzenden, bei 106° schmelzenden Krystallen. Der *Di-α-phenyläthylthioharnstoff* entsteht beim Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Alkohol und schmilzt bei 163°. Ohne Zusatz von Alkohol entsteht dagegen das *phenyläthylthiocarbaminsaure Phenyläthylamin* vom Schmelzp. 143°. — *Thionylbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:SO$, bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche unter 35 mm Druck bei 88° übergeht. Beim Erhitzen auf 150 bis 200° verwandelt es sich in eine fast feste Masse, aus welcher durch Alkohol Benzophenon und eine schwefelhaltige Substanz (Schmelzp. 151°), wahrscheinlich ein Gemisch von Benzophenon und Thiobenzophenon, erhalten wurde. — Das *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, wurde durch Reduction von Benzophenonphenylhydrazon mittelst Natrium in heifser alkoholischer Lösung gewonnen. Neben demselben entsteht das indifferente *Dibenzhydrylamin* (Schmelzp. 136 bis 137°). Zur Trennung von diesem und vom Anilin versetzt man mit nicht zu viel Wasser, wodurch allein das Dibenzhydrylamin ausgeschieden wird. Das Filtrat wird mit Wasserdampf destillirt, mit Lackmus gebläut und bis zur Rothfärbung mit Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Anilin ausgeschüttelt worden ist, kann das Benzhydrylamin leicht isolirt werden. Es siedet bei 288°, zieht an der Luft unter Bildung eines festen Carbonates Kohlensäure an und giebt gut krystallisirende, schwer lösliche Salze. Das Sulfat schmilzt bei 244°, das Acetat bei 141°. Die Base condensirt sich leicht mit Aldehyden (nicht mit Ketonen) zu schön krystallisirenden Verbindungen, welche schon durch verdünnte Säuren in die Componenten gespalten werden. *Benzylidenbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CHC_6H_5$, schmilzt bei 98 bis 99°. *o-Oxybenzylidenbenzhydrylamin*, aus der Base und Salicylaldehyd erhältlich, bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 131° schmelzen. *Methoxybenzylidenbenzhydrylamin*, unter Anwendung von Anisaldehyd entstehend, schmilzt bei 110 bis 111°. *Cinnamylidenbenzhydrylamin*, bei Anwendung von Zimmtaldehyd erhältlich, bildet röthlichweifse Krystalle, die bei 128° schmelzen. Versetzt man die Eisessiglösung dieser Ver-

bindung mit Brom, so scheidet sich das *Dibromcinnamyliden-benzhydrylamin* in farblosen, schwer löslichen Nadeln aus, die sich bei 170 bis 180° zersetzen. Der *Phenylbenzhydrylaminthioharnstoff*, mittelst Phenylsenföl zu erhalten, schmilzt bei 180,5°. *Hr.*

A. Michaelis u. G. Schulze[1]) berichteten über Darstellung und Eigenschaften der n-Oxychloride der aromatischen Amine, indem sie die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaure aromatische Amine erhaltenen zum Unterschied von den Oxychlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe als n-Oxychlorphosphine bezeichneten. Sie erhielten das *Anilin-n-Oxychlorphosphin (Anilidophosphorsäurechlorid)*, $C_6H_5NHPOCl_2$, durch Erhitzen von trockenem, salzsaurem Anilin (1 Mol.) mit Phosphoroxychlorid (1 Mol.) bei rascher Ausscheidung in nadelförmigen, bei langsamer Krystallisation in dicken, fast würfelförmigen Krystallen, welche bei 84° schmelzen, an der Luft nicht rauchen, selbst im luftverdünnten Raume nur theilweise unzersetzt destilliren und beim Behandeln mit Alkoholen oder Phenolen leicht feste, gut krystallisirende Aether geben. Das analog dargestellte *p-Toluidin-n-Oxychlorphosphin*, $C_6H_4(-CH_3, -NHPOCl_2)$, bildet dicke, weiſse, in Benzol leicht lösliche, bei 104° schmelzende Krystalle, welche an der Luft und in Berührung mit Wasser nur langsam verändert werden. Gemeinsam mit G. Schroeter erhielt A. Michaelis durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin eine noch nicht näher untersuchte Verbindung von der Formel C_6H_2NPCl. *Wt.*

A. Bernthsen. Ueber m-Amidodialkyl-o-toluidine[2]). — A. Bernthsen wies bezüglich der Behauptung von A. Weinberg[3]), daſs p-Amidodialkyl-o-toluidin im Gegensatz zum p-Amidomonoalkyl-o-tuluidin ein von p-Amidodialkylanilin in wesentlichen Eigenschaften abweichender Körper ist, da es in keiner Weise in das dem Methylenblau entsprechende Tetralkylditoluthionin übergeführt werden kann, darauf hin, daſs das Dialkyl-o-toluidin, welches überhaupt sehr wenig reactionsfähig ist, auch mit Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Chromat nicht zusammentritt, also als zweite Componente (als Monamin) zur Darstellung von Thioninfarbstoffen überhaupt nicht verwendbar ist. Er wies dann nochmals auf den schon früher von ihm[4]) gelieferten Nachweis hin, daſs m-Amidodimethyl- und Diäthyl-o-toluidin in analoger Weise wie p-Amidodimethylanilin nach dem Thiosulfosäure-

[1]) Ber. 26, 2937. — [2]) Daselbst, S. 992—993. — [3]) Daselbst, S. 307. — [4]) Ber. 25, 3128, 3366.

verfahren in Thioninfarbstoffe überführbar sind, dafs also in dieser Beziehung zwischen jenen Basen ein principieller Unterschied nicht besteht. *Wt.*

W. R. Hodgkinson und Leonhard Limpach. Einige Beziehungen zwischen Constitution und physikalischen Constanten bei den aromatischen Verbindungen[1]. — Wenn im Formanilid und Acetanilid Wasserstoff in o- oder p-Stellung zum Stickstoff durch Methyl ersetzt wird, so steigt der Schmelzpunkt um 30°. Auch wenn der Wasserstoff des Formylrestes durch CH_3 ersetzt wird, steigt der Schmelzpunkt.

	Formanilid	Formyltoluid	Acetanilid	Acettoluid
Schmelzpunkt	46	76	114	144°.

Tritt dagegen ein Alkyl in m-Stellung zum Stickstoff ein, so wird häufig weder der Schmelzpunkt noch der Siedepunkt erheblich geändert. Durch Eintritt von zwei Methylgruppen wird beim Uebergang vom Formanilid zum Form-m-xylid der Schmelzpunkt um $2 \times 34°$, durch vier Methylgruppen um $4 \times 34°$, durch fünf um $5 \times 34°$ erhöht. Auch die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen des Anilins, p-Toluidins, 1, 3, 4-Xylidins und des Mesidins, 114, 147, 181 und 216°, unterscheiden sich um 1×34, 2×34 und $3 \times 34°$. Doch treten in anderen Fällen constitutive Einflüsse hervor. *Bdl.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber einige Anilide und Toluide, welche in zwei Modificationen auftreten[2]. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Körper des Typus X.CH(OH).CO.NHY entstehen zunächst chlorhaltige Zwischenproducte, welche ihr Chlor schon an kaltes Wasser abgeben, indem Abkömmlinge der Brenztraubensäure X.CO.CO.NHY gebildet werden, wobei X = CH_3 oder C_2H_5; Y = C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ (o und p), $C_{10}H_7$ ist. Die Derivate der Hydroxysäuren sind in wässerigem Alkali nicht löslich, dagegen sind die Derivate der Ketonsäuren schon bei Zimmertemperatur löslich. Dieser Zustand dürfte wohl als eine neue Stütze für die diesen Körpern von Nef[3] zuertheilte Constitution: X.CO.C(OH):NY, anzusehen sein. Säuert man die alkalische Lösung der Ketonsäurederivate an, so fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, der dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die ursprüngliche Verbindung, aber wesentlich höher schmilzt und im Allgemeinen schwerer lös-

[1] Chem. News 67, 117—118. — [2] Ber. 26, 1461—1462. — [3] Ann. Chem. 270, 299.

lich ist. Die folgende Tabelle zeigt die bisher erhaltenen Repräsentanten:

$X = CH_3$

Brenztraubensäureanilid:	Schmelzp. 104°	Umlagerung: Schmelzp. 196°
Brenztraubensäure-o-toluid:	„ 71°	„ „ 174°
Brenztraubensäure-p-toluid:	„ 109°	„ „ 201°

$X = C_2H_5$

2-Butanonsäure-p-toluid:	Schmelzp. 131°	Umlagerung: Schmelzp. 192°

Auch aus dem Milchsäure-α-naphtalid wurden Derivate gewonnen, die in gleichem Umwandlungsverhältnifs stehen. Man könnte versucht sein, diesen Befund im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner zu verwerthen und den Körpern die Configurationen

$$\begin{matrix} CH_3CO.C.OH \\ C_6H_5\ddot{N} \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} CH_3CO.C.OH \\ \ddot{N}C_6H_5 \end{matrix}$$

zuzuertheilen, indessen haben die vorläufigen Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, dafs die niedrig schmelzenden Modificationen die einfache, die hochschmelzenden die doppelte Molekulargröfse besitzen. Zwei neu dargestellte wasserhaltige o-Toluide der Brenztraubensäure, die beide in wässerigem Alkali *unlöslich* sind und seither nicht in einander übergeführt werden konnten, $CH_3.C(OH)_2.CO.NH.C_6H_4CH_3$, zeigen dasselbe Verhältnifs. Die bei 111° schmelzende Modification entsteht, wenn das chlorhaltige Zwischenproduct im Vacuum destillirt und dann mit Wasser zersetzt wird, eine bei 177° schmelzende dagegen, wenn das chlorhaltige Product direct mit Wasser umgesetzt wird. Letztere besitzt die doppelte Molekulargröfse. *Hr.*

Percy Kay. Zur Darstellung diacidylirter Anilide[1]). — Diacidylirte Amine und Anilide kann man durch Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilin oder verwandte Substanzen unter geeigneten Bedingungen erhalten. Uebergiefst man in einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rückflufskühler im Oelbade auf 170 bis 180°, so vollzieht sich die Reaction im gewünschten Sinne. Mit der fortschreitenden Reaction verwandelt sich das Acetanilid bald in das flüssig bleibende *Diacetanilid* und nach drei bis vier Stunden ist die Reaction beendigt. Nach demselben Verfahren lassen sich auch beträchtlich gröfsere Mengen Acetanilid in Diacetanilid überführen, wenn man das Acetylchlorid allmählich durch einen Tropftrichter zu dem im Oelbade auf etwa 180° erhitzten Acetanilid

[1]) Ber. 26, 2853—2856.

zufliefsen läfst, wobei für gute Rückflufskühlung zu sorgen ist. Bei Vergleichung der Siedepunkte des Diacetanilids unter verschiedenen Minderdrucken mit denjenigen des Acetanilids (siehe Tabelle im Original) ergab sich, dafs der Eintritt einer zweiten Acetylgruppe ins Acetanilid eine Siedepunktserniedrigung von 26 bis 28° zur Folge hat. Diacetanilid ist verhältnifsmäfsig beständig und wird beim Erwärmen mit Wasser nicht sofort verseift. — *p-Diacettoluid* und *o-Diacettoluid* werden in analoger Weise aus p-Acettoluid und o-Acettoluid durch Acetylchlorid gewonnen. o-Diacettoluid stellt ein wasserhelles Oel dar, das unter 11 mm Druck bei 145° siedet. Bei Vergleich der Siedepunkte der beiden Diacettoluide mit denjenigen der einfach acetylirten Toluide (siehe Original) zeigten sich für die ersteren entsprechend tiefere Zahlen. — *Dibenzanilid* bildet sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanilid in der beschriebenen Weise weit weniger leicht als die entsprechende Acetverbindung. Da sein Schmelzpunkt von dem des Benzanilids (165°) kaum verschieden ist, so wurde eine quantitative Bestimmung der Benzoylgruppen in dem aus Phenylsenföl und Benzoësäureanhydrid dargestellten Dibenzanilid vorgenommen, durch welche das Vorhandensein von zwei Benzoylradicalen bestätigt wurde. *Hr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von β-Amidocrotonsäureanilid und β-Methylamidocrotonsäureanilid[1]). D. R.-P. Nr. 66808 vom 23. Januar 1892. Man erhitzt Acetessigsäureanilid in wässeriger Lösung mit Ammoniak bezw. Methylamin, wobei folgende Reactionen verlaufen:

$$CH_3.C(OH){=}CH.CO.NHC_6H_5 + NH_3 = H_2O + CH_3.C(NH_2){=}CH.CO.NHC_6H_5$$

und

$$CH_3.C(OH){=}CH.CO.NHC_6H_5 + NH_2CH_3 = H_2O + CH_3.C(NHCH_3){=}CH.CO.NHC_6H_5.$$

Das *β-Amidocrotonsäureanilid* (Schmelzp. 144 bis 145°) und das *β-Methylamidocrotonsäureanilid* (Schmelzp. 140 bis 144°) geben bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen *Pyrazolonderivate*. *Sd.*

Paul Fritsch. Ueber den Acetalylphenylharnstoff[2]). — Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetalamin wurde Acetalylphenylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, dargestellt, welcher aus heifsem Wasser in glänzenden, bei 55°

[1]) Ber. 26, Ref. 342. — [2]) Daselbst, S. 427—428.

schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei dem Erwärmen dieses Harnstoffs auf dem Wasserbade mit 2 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) spalten sich 2 Mol. Alkohol ab und entsteht eine aus Eisessig krystallisirende Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.CH \\ \quad CO \quad \| \\ \quad HN.CH \end{array},$$

deren Schmelzpunkt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure liegt. Durch Methylirung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl erhält man ein Methylderivat, welches bei 216° schmilzt, in Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist, obgleich es isomer mit dem einfachsten Homologen des in Wasser so leicht löslichen Antipyrins ist. *Wr.*

G. Pulvermacher. Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids [1]). — Unter der Wirkung von Senfölen auf Hydrazinhydrat entstehen monoalkylirte Thiosemicarbazide:

$$\underset{3}{C}S{<}^{\overset{4}{N}HR}_{\underset{2}{N}H.\underset{1}{N}H_2}.$$

So ist aus dem Phenylsenföl das 4-Phenylthiosemicarbazid entstanden. Die analogen Verbindungen sind aus einigen Senfölen der Fettreihe erhalten worden. Unter der Wirkung von Ameisensäure werden in der Methyl- und Allylreihe die Formylverbindungen erhalten, während in der Phenylreihe die Reaction weiter geht und man zu einer sauerstofffreien Verbindung $C_8H_7N_3S$ gelangt. Aus 4-Phenylthiosemicarbazid entsteht durch Behandlung mit Benzoylchlorid eine sauerstofffreie Verbindung, $C_{14}H_{11}N_3S$. *Wr.*

Ad. Claus. Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets [2]). — Es ist bis heute noch kein Nachweis erbracht, dafs die Annahme einer tautomeren Formel für den Thioharnstoff Berechtigung besitzt. Eine bestimmte Art von Umsetzung, für deren Erklärung die unsymmetrische Imidothiohydrylformel des Thioharnstoffs zu Grunde gelegt wurde, läfst sich auf die gewöhnliche Diamidoformel des Harnstoffs mit der Thiocarbonylgruppe C=S zurückführen. Ganz unberechtigt ist der Schlufs, mit der Ueberführung einer Schwefelverbindung durch Einwirkung von Halogenalkyl und Alkali in einen Thioäther könne die Constitution der Muttersubstanz als Thioalkohol oder Thiophenol

[1]) Ber. 26, 2812—2813. — [2]) J. pr. Chem. 47, 135—138.

bewiesen werden. Fromm erhält aus gleichen Molekülen Phenyldithiobiuret und Aceton ein Condensationsproduct, für welches er nachweist, dafs an der Reaction der Schwefel nicht theilgenommen hat, denn zwei in das Condensationsproduct eingeführte Benzylreste werden bei der Zersetzung in Form von Benzylthioalkohol abgeschieden. Dieser Nachweis der Thioätherbildung macht es für Fromm zweifellos, dafs in dem Phenyldithiobiuret der Schwefel in Form von zwei Thihydrylresten (SH) angenommen werden mufs, dies führt ihn dann zu der Formel mit dem Viererring, während sich der Vorgang in einfacher und natürlicher Weise als eine Wasserbildung aus der Amidogruppe des Thiobiurets und dem Carbonylrest des Acetons erklären läfst:

$$\begin{array}{l} N\!\!<\!\!\begin{array}{l}C_6H_5\\H\end{array} \\ \quad >C{=}S \\ N{-}H \\ \quad >C{=}S \\ N{=}H_2 \end{array} + OC\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} = \begin{array}{l} N\!\!<\!\!\begin{array}{l}C_6H_5\\H\end{array} \\ \quad >C{=}S \\ N{-}H \\ \quad >C{=}S \\ N{=}C\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} \end{array} + H_2O.$$

L. H.

Emil Fromm. Ueber Phenyldithiobiuret[1]). — Der Verfasser stellt die von Glutz[2]), Tursini[3]), Wunderlich[4]), Hecht[5]) erhaltenen Resultate zusammen. Bei der Einwirkung von Aceton auf Phenyldithiobiuret findet der Verfasser, dafs dem entstehenden Product von den drei möglichen Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \;| \\ N \qquad\qquad\quad CH_3\;CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \diagdown\;\diagup \\ C{-}N{=}C{-}N{=}C \\ | \qquad\quad | \\ SH \qquad SH \end{array} \qquad \begin{array}{c} SH \\ | \\ C \\ \diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown \\ C_6H_5.N \qquad N \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C \qquad C{-}SH \\ \diagdown\;\;\diagup\!\!\diagup \\ N \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \;| \qquad\quad\; {\diagup\!\!\diagup}(CH_3)_2 \\ N \qquad\quad C \\ \| \qquad\; \diagup\;\;\diagdown \\ C{-}N{-}C{=}N \\ | \qquad\quad | \\ SH \qquad SH \end{array}$$

die letzte zukommt, weil es sich in Natronlauge löst und in dieser Lösung mit Benzylchlorid eine Dibenzylverbindung giebt, welche durch Alkalien nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \qquad C{=}(CH_3)_2 \\ \| \qquad\quad \diagup\;\;\diagdown \\ C{-}N{-}C{=}N \\ | \qquad\quad | \\ S.C_7H_7\;\; S.C_7H_7 \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{l} CO{-}NH{-}CO \\ | \qquad\qquad | \\ S.C_7H_7 \quad S.C_7H_7 \end{array}$$
$$+ C_6H_5NH_2 + CO(CH_3)_2 + NH_3$$

---

[1]) Ann. Chem. 275, 20—49. — [2]) Daselbst 144, 44. — [3]) Ber. 17, 589 und JB. f. 1884, S. 669. — [4]) Ber. 19, 482 u. JB. f. 1886, S. 553. — [5]) Ber. 25, 757 u. JB. f. 1892, S. 935.

gespalten wird. Dafs dem einen Spaltungsproduct die Formel

$$NH\begin{cases}CO-S.C_7H_7\\CO-S.C_7H_7\end{cases}$$

zukommt, geht daraus hervor, dafs es sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak in Biuret und Benzylmercaptan spaltet. Durch milde Oxydationsmittel, wie Jod, werden nun aus dem Phenyldithiobiuret zwei Wasserstoffatome fortgenommen. Es handelt sich nun darum, zu welcher von folgenden fünf Formeln die Oxydation führt:

I.

$C_6H_5N=C.S$ / $H.N<$ / $H.N=C.S$ (C.S—C.S ring: $C_6H_5N{=}C(-S-)-NH-C(=NH)-S-$)

II.

$C_6H_5N{=}C.S.S.C{=}N.C_6H_5$ / $N.H<$ $>NH$ / $N_4H{=}C.S.S.C{=}NH$

III.

$C_6H_4<^{S}_{N}>C-NH-C(SH)=NH$

IV.

$C_6H_5N-CS-NH$ / $\diagdown S-C{=}NH$

V.

$C_6H_5N{=}C<^{N-C-SH}_{S-N}$

Das Oxydationsproduct, Thiuret genannt, wird durch Zink und Salzsäure in das Phenyldithiobiuret zurückverwandelt. Beim Destilliren mit 10proc. Natronlauge wird dieselbe Rückverwandlung bewerkstelligt. Mit concentrirter Salzsäure im Einschlufsrohre auf 165° erhitzt giebt der Körper das von A. W. v. Hofmann[1]) beschriebene

$$C_6H_4<^{S}_{N}>C-NH_2.$$

Diese Formel hat trotz der Reduction des Thiurets durch Zink und Salzsäure Geltung, da auch der Hofmann'sche Körper leicht seinen Schwefel als Schwefelwasserstoff abgiebt. Da aber das Thiuret bei der Spaltung mit Alkalien Anilin giebt, so ist auch Formel III ausgeschlossen. Bei Formel IV und V wäre die Rückverwandlung durch Reduction ausgeschlossen. Es bleibt nur I und II übrig, und die Molekulargewichtsbestimmung entscheidet für I. Die Bildung des Hofmann'schen Methylamidophenylmercaptansulfoharnstoffs würde sich daher nach folgendem Schema erklären:

---

[1]) Ber. 13, 11.

```
      CH                              CH    Cl  H
     / \                             / \    .   .
   HC   CH S—S                     HC   CH S    S
    |   ||  |  |       —→           |   ||  |    |
   HC   C   C  C                   HC   C   C    C
     \\ / \\ / \ //                  \\ / \\ / \\ /\\
     CH N   NH  NH                   CH N   NH   NH

                                      CH
                                     / \
                                   HC   C—S    S
                       —→           |   ||  |   ||
                                   HC   C   C    C
                                     \\ / \\ / \\ /\\
                                     CH N   NH   NH2
```

Zur Darstellung des Phenyldithiobiurets wird Persulfocyansäure etwa mit der doppelten Menge Anilin (nicht mehr) 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Erkalten zerkleinerte Krystallkuchen wird mit 50proc. Alkohol einmal ausgekocht. Nach dem Erkalten dieser Lösung wird abgesaugt. Der krystallinische Filterrückstand wird in ein grofses Gefäfs mit etwa 5- bis 10proc. Natronlauge eingetragen. Dabei bleibt der Schwefel und der Diphenylsulfoharnstoff, welcher nach der Nebenreaction:

$$4\,C_6H_5NH_2 + C_2H_2N_2S_3 = S + 2\,CS\begin{matrix}/NH.C_6H_5\\ \backslash NH.C_6H_5\end{matrix} + NH_3$$

entsteht, ungelöst und wird filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 184°. Das α-Phenyldithiodi-c-methylketuret wird folgendermafsen gewonnen: 20 g α-Phenyldithiobiuret und 10 g Aceton (nicht mehr) werden in einem Kolben, indem ein kräftiger Strom trockener Chlorwasserstoff durchgeleitet wird, kräftig umgeschwenkt. Die Masse wird flüssig und erstarrt wieder. Durch Lösen in warmer Natronlauge und Fällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man weifse Nadeln vom Schmelzp. 236°. Löst man diesen Körper in überschüssigem Natron und setzt überschüssiges Benzylchlorid und so viel Alkohol, damit dieses gelöst wird, zu, so scheidet sich nach dem Erwärmen Kochsalz und α-Phenyldithiobenzyldi-c-methylketuret ab, das mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 228° zeigt. Es ist unlöslich in Alkalien. Der beim Kochen mit concentrirter Salzsäure daraus gewonnene Imidodicarbonsäuredithiobenzylester schmilzt bei 146°. Wie aus Aceton und Biuret wird aus Benzaldehyd das α-Phenyl-c-phenyldithioalduret, als glänzende Krystallblättchen vom Schmelzp. 227°,

erhalten. Das α-Phenyl-c-phenyldithiobenzylalduret ist in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 112° analog dem Keturet gewonnen. *v. Lb.*

Farbwerke vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung basischer Disulfidverbindungen (Thiurete) und von Salzen derselben aus Alkyldithiobiureten [1]) (D. R.-P. Nr. 68697 vom 14. Juni 1892). — Die Alkyldithiobiurete der allgemeinen Formel $R.NH.CS.NH.CS.NH_2$ oder RN=C(SH).NH.C(SH)=NH (worin R Phenyl, o-Tolyl oder m-Xylyl bedeutet) liefern bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (Jod, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Salzsäure, Ferricyankalium u. s. w.) die wasserstoffärmeren, basischen *Thiurete*:

S—C : NR
| >NH
S—C : NR

Wurden bei der Oxydation Säuren verwendet, so entstanden zunächst alkohol- oder wasserhaltige Salze, aus deren Lösungen mit verdünntem Alkali die freien Basen abgeschieden werden konnten. Diese geben schon beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen Schwefel ab. Das wasser- und alkoholfreie *Thiuret* (aus Phenyldithiobiuret) schmilzt bei 146° unter Zersetzung, das *p-Methylthiuret* (aus p-Tolyldithiobiuret) bei 101°, das *o-Methylthiuret* (aus o-Tolyldithiobiuret) bei 87° und das *Dimethylthiuret* (aus Xylyldithiobiuret) bei 99°. Diese Thiurete und deren Salze (das salzsaure, jodwasserstoffsaure, borsaure, p-phenolsulfosaure, salicylsaure und das o-kresotinsaure Salz) sollen als Desinficientien therapeutische Verwendung finden. *Sd.*

F. Blum. Thiuret, ein schwefelhaltiges Antisepticum [2]). — Das Thiuret besitzt nach Fromm die Zusammensetzung $C_6H_5-N=C<^{S_2}_{NH}>C=CH$. Es hat schwach basische Eigenschaften, ist geruchlos und in Wasser unlöslich. Mit schwachen Alkalien spaltet es Schwefel ab. Es wirkt stark desinficirend. Hefe spaltet aus dem Thiuret Schwefel ab. Wenn man im Benzolringe dieser Verbindung Methylgruppen einführt, so verliert es die desinficirende Kraft. Aus solchen substituirten Producten wird durch die Hefe kein Schwefel abgespalten. Salze des Thiurets sind löslich und deshalb zur Desinfection geeigneter als die Verbindung selbst. Die besten Resultate wurden mit p-Phenolsulfonsäuresalz erhalten, welches sich zu 3 bis 4 pro Mille in Wasser löst. *Wr.*

---

[1]) Ber. 26, Ref. 648—649. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 19, 177—178; Ref. nach Chem. Centr. 64, I, 749.

O. Billeter. Ueber pentasubstituirte Dithiobiurete. I.[1]). — Von Billeter und Strohl wurden Dithiobiurete beschrieben, welche durch Wechselwirkung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Thioharnstoffen erhalten worden waren [2]). Je zwei derselben, welche durch Vertauschen der an die Amidstickstoffatome gelagerten Alkyle entstanden waren, unterschieden sich durch eine Schmelzpunktsdifferenz von etwa 1°. von Pury hat aber nachgewiesen, dafs, wenn in den erwähnten Verbindungen die Phenylgruppen theilweise durch Alkyle ersetzt werden, jener Unterschied verschwindet, indem nicht mehr Paare von isomeren, sondern identische Körper erhalten werden. Auf diese Weise wurde eine symmetrische Verbindung von folgender Formel erhalten:

$$\begin{matrix} S:C\diagup^{NC_2H_5.C_6H_5} \\ \diagdown NC_6H_5 \\ S:C\diagup \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Indem früher bei Wasserbadtemperatur operirt wurde und unter Zuhülfenahme einer tertiären Base, erwärmte Pury nur auf etwa 50 bis 60° und liefs die tertiäre Base weg. Die verschiedenen Versuchsbedingungen konnten hier eine Rolle spielen. Deshalb wurden Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Propylthiocarbanilid gewählt, die sich in der Kälte zu einem Chlorhydrat vereinigen, aus welchem durch Kalilauge ein basischer Körper abgeschieden wird, der von dem früher beschriebenen mit denselben Ausgangsmaterialien erhaltenen Dithiobiuret verschieden ist. Propylphenylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid vereinigen sich ebenfalls zu einem Chlorhydrat, aus welchem durch Kalihydrat eine Base in Freiheit gesetzt wird, die von der vorigen zu unterscheiden ist. Die beiden auf diese Weise erhaltenen Körper, welche als *Pseudodithiobiurete* bezeichnet werden, gehen durch Erwärmen in ihre stabileren Isomere über, die mit den früher beschriebenen [3]) identisch sind. Es hat sich erwiesen, dafs auch die von Pury erhaltenen Biurete ebenfalls Umwandlungsproducte von primär entstandenen Pseudodithiobiureten sind. — *Tertiäre Thioharnstoffe.* 1. Dimethylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(CH_3)_2$, aus Dimethylamin und Senföl. Schmelzp. 132 bis 132,5°. 2. Diäthylphenylthioharnstoff, $CSH.N.C_6H_5.N(C_2H_5)_2$, aus Phenylsenföl und Diäthylamin. 3. Dipropylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_3H_7)_2$, aus Dipropylamin und Phenylsenföl. Schmelzp. 66°. 4. Di-

---

[1]) Ber. 26, 1681—1688. — [2]) Ber. 21, 102. — [3]) Daselbst.

amylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_5H_{11})_2$, aus Diamylamin und Phenylsenföl. Schmilzt bei 72 bis 72,3°. 5. Dimethyläthylthioharnstoff, $CSH.NC_2H_5.N(CH_3)_2$, aus Dimethylamin und Aethylsenföl. Schmilzt bei 37 bis 37,5°. 6. Dipropyläthylthioharnstoff, $CSH.NC_2H_5.N(C_3H_7)_2$, aus Dipropylamin und Aethylsenföl. Schmilzt bei 34 bis 34,5°. 7. Diäthylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_2H_5)_2$, aus Diäthylamin und Phenylsenföl. Schmilzt bei 34 bis 34,5°. — *Secundäre Thiocarbaminchloride.* 1. Dimethylthiocarbaminchlorid, $SCN(CH_3)_2Cl$, schmilzt bei 42°. 2. Diäthylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_2H_5)_2Cl$, schmilzt bei 46,2° bis 46,5°. — 3. Dipropylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_3H_7)_2Cl$, siedet bei 124,2 bis 124,3° bei 111 mm Druck. 4. Diamylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_5H_{11})_2Cl$, siedet bei 165 bis 170° bei 16 mm Druck. — *Dithiobiurete.* 1. Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret, $C_2S_2.NC_6H_5.N(CH_3)_2NC_2H_5.C_6H_5$, schmilzt bei 98,8°. 2. Dimethyldipropylphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_6H_5.N(CH_3)_2.N(C_3H_7)_2$, Schmelzpunkt 80,5 bis 81°. 3. Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_2H_5.N(CH_3)_2.NC_2H_5.C_6H_5$, schmilzt bei 113,5 bis 114°. — *Pseudodithiobiurete.* 1. α-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,

$$\begin{array}{l} S:C\langle^{NC_2H_5.C_6H_5}_{S} \\ C_6H_5.N:C\langle_{NC_3H_7.C_6H_5} \end{array},$$

schmilzt bei 68,2 bis 69°. 2. β-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,

$$\begin{array}{l} S:C\langle^{NC_3H_7.C_6H_5}_{S} \\ C_6H_5N:C\langle_{NC_2H_5.C_6H_5} \end{array},$$

harzige Masse. 3. α-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret,

$$\begin{array}{l} S:C\langle^{N(CH_3)_2}_{S} \\ C_6H_5N:C\langle_{NC_2H_5.C_6H_5} \end{array},$$

schmilzt bei 89,8°. 4. β-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret, schmilzt bei 91,2°. *Wr.*

C. Schall. Ueber eine physikalisch isomere Modification des β-Carbodiphenylimids und β-Carbodi-p-tolylimids [1]. — Die als β-Verbindungen bezeichneten, hochschmelzenden Carbodiimide [2])

[1]) Ber. 26, 3064—3065. — [2]) Ber. 25, 2880 und Zeitschr. physik. Chem. 12, 145.

zeigen, wenn sie vorsichtig geschmolzen und rasch abgekühlt werden, folgendes Verhalten: 1. *β-Carbodiphenylimid* erstarrt zu einer gelblichen, amorphen Masse, welche bei 96 bis 99° schmilzt und leichter löslich ist als die ursprüngliche Substanz. Zwischen 108 und 130° geht die amorphe, als γ-Modification bezeichnete Substanz wieder in das gewöhnliche bei 158 bis 160° schmelzende β-Carbodiphenylimid über. 2. *β-Carbodi-p-tolylimid* bleibt zunächst zähflüssig, selbst wenn auf —10° abgekühlt wird, und erstarrt im Exsiccator bei niedriger Temperatur nach einiger Zeit. Es schmilzt nunmehr gegen 60 bis 70°. Bei höherer Erhitzung wird diese Modification nicht in β-Carbodi-p-tolylimid umgewandelt. Auch die Derivate der beiden Verbindungen zeigen ein Verhalten, wie es unter 1. angegeben ist. *Tri-p-tolylguanidin*, durch Zusammenschmelzen von β-Carbodi-p-tolylimid mit p-Toluidin erhalten, schmilzt, rasch abgekühlt und erstarrt bei 46 bis 50°, verwandelt sich gegen 70 bis 80° in die ursprüngliche Substanz zurück und verflüssigt sich zum zweiten Male bei 123 bis 124°. Ganz gleich verhalten sich ferner die Verbindungen des β-Carbodiphenylimids mit Phenylhydrazin. Auch bei einer Anzahl organischer und anorganischer Substanzen (Schwefel, Glas) konnten ähnliche Erscheinungen festgestellt werden. *Hr.*

A. G. Perkin. Ueber Hexanitroxanilid [1]). — Wird Hexanitroxanilid [2]) mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erwärmt, so scheidet sich Trinitranilin ab, und aus dem Filtrat nach Zugabe von Salzsäure *Trinitrophenyloxamid*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.CO.CO.NH_2$, als ein nahezu farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher aus Essigsäureanhydrid in langen, bei 257° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. Mit Kalihydrat bildet es eine blutrothe Lösung, aus welcher sich nach Neutralisation mit Essigsäure das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(NO_2)_3.NK.CO.CO.NH_2$, in goldglänzenden Blättchen ausscheidet. Aehnliche Eigenschaften besitzen das entsprechende *Natrium-* und *Ammoniumsalz*. Trinitrophenyloxamid löst sich in einem kalten Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure. Die Mischung erstarrt jedoch bald zu einer farblosen Masse von haarfeinen Nädelchen von *Trinitroxanil*, $C_6H_2(NO_2)_3N\begin{matrix}\diagup CO \\ | \\ \diagdown CO\end{matrix}$. Dieses krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, dünnen Tafeln, welche bei 146° schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure im geschlossenen Rohr wird die Verbindung in Trinitranilin

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1063—1069. — [2]) Daselbst 61, 458.

übergeführt und durch Ammoniak bereits in der Kälte in Trinitrophenyloxamid zurückverwandelt. Bei dem Versuche, das Hexanitroxanilid weiter zu nitriren, wurde nur symmetrisches Trinitrobenzol erhalten. Tetranitroxal-o-toluidid wird von einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure in Dinitrotoluol (1:3:5), Tetranitroxal-p-toluidid in die bei 199° schmelzende Dinitrobenzoësäure, Tetranitrocarbanilid, $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ [1]), und *Hexanitrocarbanilid*, $CO[C_6H_2(NO_2)_3NH]_2$, übergeführt. Das letztere ist eine farblose, schimmernde Masse, welche in heifsem Nitrobenzol leicht löslich ist, bei 203° unter Zersetzung schmilzt und mit Kalium, Natrium und Ammonium leicht lösliche, beim Erhitzen explodirende Salze bildet. *Hr.*

A. F. Hollemann [2]) berichtete über eine neue Darstellungsart des von ihm [3]) zuerst durch Einwirkung von Anilin auf das sogen. Dibromnitroacetonitril (Dibromglyoximperoxyd) gewonnenen Dioxims des Oxanilids (des Oxalendianilidoxims). Er wies darauf hin, dafs das *Oxalendianilidoxim*,

$$(C_6H_5NHC{=}NOH)(C_6H_5NHC{=}NOH,$$

nichts anderes als ein Substitutionsproduct des von E. Fischer [4]) beschriebenen Oxalamidoxims uud des von M. Tiemann [5]) beschriebenen Oxalendiamidoxims ist, und dafs, wenn es auch Zinkeisen [6]) nicht gelang, in diesem Oxalendiamidoxim die Amidogruppen durch die Anilidogruppen zu ersetzen, die Darstellung des Oxalendianilidoxims doch, analog der von Ephraim [7]) beschriebenen Gewinnung des Oxalendiamidoxims aus Dithiooxamid und Hydroxylamin, durch Einwirkung von Dithiooxanilid auf Hydroxylamin gelingt. Die Darstellung des Dithiooxanilids geschah in der Weise, dafs 4,8 g Oxanilid eine halbe Stunde mit 8,5 g Phosphorpentachlorid auf 110° erhitzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt, der Rückstand in 50 ccm Benzol gelôst und durch diese Lösung so lange ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet wurde, bis sich an den Gefäfswänden schwarze, zähe Tropfen abzuscheiden begannen. Dann wurde die Lösung unter starkem Rühren in verdünnte Natronlauge eingetragen, in die von der wässerigen Schicht getrennte Benzolschicht ein Strom von Kohlensäuregas eingeleitet und das hierbei ausfallende *Dithiooxanilid*, $C_{14}H_{12}N_2S_2$, durch

[1]) Losanitsch: JB. f. 1877, S. 347. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas, 12, 290. — [3]) Ber. 26, 1405; siehe diesen JB. S. 1006. — [4]) JB. f. 1889, S. 1255 ff. — [5]) JB. f. 1889, S. 1190 ff. — [6]) JB. f. 1889, S. 1223 ff. — [7]) JB. f. 1889, S. 625.

Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von schönen, lebhaft roth gefärbten, bei 133° schmelzenden Nadeln erhalten. Der von Vorlaender[1]) erwähnte Schmelzpunkt von 80° für das Dithiooxanilid wurde nicht beobachtet. Durch Erhitzen mit einer durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat hergestellten alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin wurde das Dithiooxanilid (5 g) in das *Oxalendianilidoxim* übergeführt und erwies sich das hier erhaltene Oxalendianilidoxim als völlig identisch mit dem aus Dibromglyoximperoxyd dargestellten, wenn auch der Schmelzpunkt der hier gewonnenen Verbindung bei 215° und der des aus Dibromglyoximperoxyd hergestellten Oxalendianilidoxim bei 210° gefunden wurde. Nach Messungen von F. J. P. van Calker sind die auf beide Arten gewonnenen Krystalle des Oxalendianilidoxims völlig identisch. Sie bilden sehr kleine farblose, durchsichtige, dem tetragonalen System angehörende Tafeln von quadratischem Habitus. An Formen wurden beobachtet: $0P\{001\}$ und $\infty P\{110\}$. Die Doppelbrechung ist positiv. Die Krystalle des Oxalendianilidoxims lösen sich sehr leicht in Alkohol und Essigsäure, wenig in Aether. Durch Erhitzen mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid wird das Oxalendianilidoxim in die *Diacetylverbindung* übergeführt, welche etwas über 200° sich ohne bestimmten Schmelzpunkt zersetzt. Die Krystalle der Diacetylverbindung des aus dem Dibromglyoximperoxyd hergestellten Oxalendianilidoxims bildeten kleine, feine, farblose, zu Bündeln vereinigte Nadeln und erwiesen sich als völlig identisch mit den Krystallen der Diacetylverbindung des aus dem Dithiooxanilid gewonnenen Oxalendianilidoxims. Schliefslich wies Verfasser darauf hin, dafs von den drei stereochemisch isomeren Oxalendianilidoximen, welche nach der Theorie von Werner und Hantzsch[2]) existiren können, die hier vorliegende die Syn.-Structur

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5HN-C & \text{———} & C\,NHC_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

besitzt. *Wt.*

R. Otto. Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und p-Toluolsulfonsäure, über Phenyl- und p-Tolylsulfonoxysulfobenzid[3]). — Die in der Ueberschrift erwähnten Verbindungen wurden wesentlich zu dem Zwecke ihrer

[1]) JB. f. 1891, S. 1170 ff. — [2]) Ber. 25, 2167; siehe auch JB. f. 1890, S. 33 ff.; f. 1891, S. 1129 ff. — [3]) J. pr. Chem. 47, 367—374.

vergleichenden krystallographischen Untersuchung dargestellt. Das zuerst von Biffi und Chiozza[1]) dargestellte Phenylsulfanilid wird durch Zink und Salzsäure nicht unter Bildung von Thiophenol verändert und läfst nicht die Einführung einer weiteren Sulfonsäuregruppe durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge zu. Das von Müller und Wiesinger[2]) beschriebene p-Tolylsulfanilid zeigt in dieser Beziehung dasselbe Verhalten. Das aus Benzolsulfochlorid und Methylanilin nach der Schotten'schen Methode erhaltene Phenylsulfonmethylanilid schmilzt bei 79 bis 80°, das p-Tolylsulfonmethylanilid bei 94 bis 95°. Phenylsulfonäthylanilid ist ölig, p-Tolylsulfonäthylanilid schmilzt bei 87 bis 88°. Das aus Oxysulfobenzid[3]) und Benzolsulfochlorid gewonnene Phenylsulfonoxysulfobenzid schmilzt bei 131 bis 132°, das p-Tolylsulfonoxysulfobenzid bei 171 bis 172°. *Th.*

Arnold Reifsert. Ueber die Producte der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure[4]). — Verfasser hat seine früheren in Gemeinschaft mit Tiemann[5]) gewonnenen Resultate bei der Einwirkung des Anilins auf Bibrombernsteinsäure einer nochmaligen Prüfung unterzogen. Aufser dem bei 231° schmelzenden gelben Körper, der anfänglich als Anilidomaleïnanil bezeichnet wurde, nach Bischoff[6]) aber eine piperazinähnlich constituirte Verbindung ist, und den der Verfasser *Dianilsuccin* nennt, wurde aus dem Reactionsgemisch *Dianilidobernsteinsäure* und *β-Anilidoacrylsäure*, $C_6H_5NH.CH:CH.CO_2H$, erhalten. Diese leicht zersetzliche Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 160°. Die Dianilidobernsteinsäure hat sich als identisch mit der von Gorodetski und Hell[7]) beschriebenen Säure gleicher Constitution erwiesen, nur wurde der Schmelzpunkt bei 200° (statt 190°) gefunden. Die durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure erhaltene *Dinitrosoanilidobernsteinsäure*, $[C_6H_5.N(NO)]_2(CH.CO_2H)_2$, bildet kleine voluminöse Krystalle vom Schmelzp. 142,5°. Eine Hydrazidosäure wurde bei der Reduction nicht erhalten, wohl aber eine bei 95° schmelzende Säure, $C_{16}H_{15}N_3O_4$, die wahrscheinlich eine *Diphenylosotriazolidindicarbonsäure*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.CH.CO_2H \\ \quad NH \qquad | \\ C_6H_5.N.CH.CO_2H \end{array}$$

ist. *Ht.*

[1]) Ann. Chem. 91, 107. — [2]) Ber. 12, 1348. — [3]) Ann. Chem. 147, 52. — [4]) Ber. 26, 1758—1765. — [5]) Ber. 19, 626. — [6]) Ber. 25, 2952. — [7]) Ber. 21, 1795.

A. Junghahn und Arnold Reifsert. Ueber die Einwirkung des p-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure, sowie über einige Abkömmlinge der Dianilidobernsteinsäure[1]). — Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Dibrombernsteinsäure bilden sich *Di-p-tolilsuccin*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, und *Di-p-toluidobernsteinsäure*. Das Succin krystallisirt in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 228°. Die Ditoluidobernsteinsäure, aus ihrem Natriumsalze abgeschieden, ähnelt der entsprechenden Anilidoverbindung und schmilzt bei ca. 200°. Ihr *Aethylester* krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 169°, und ihre *Dinitrosoverbindung* schmilzt bei 125°. Erhitzt man die Toluidosäure mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein Product $C_{22}H_{20}N_2O_4$, das mit Natronlauge erwärmt zum Theil gespalten wird, zum Theil in das Salz der *Di-p-acettoluidobernsteinsäure*, $C_{22}H_{24}N_2O_4 + H_2O$, übergeht. Die freie Säure zersetzt sich bei 204° und giebt mit Essigsäureanhydrid das *Di-p-acettoluidobernsteinsäureanhydrid*, welches Kryställchen bildet, die bei 232° schmelzen. In gleicher Weise wurde aus Dianilidobernsteinsäure das *Diacetanilidobernsteinsäureanhydrid* in Form kleiner Nadeln erhalten, die bei 192° schmelzen. Von Natronlauge wird das Anhydrid in die *Diacetanilidobernsteinsäure* übergeführt, welche auch mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und bei 172 bis 173° schmilzt. *Ht.*

P. Rudert[2]) studirte die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine. Er erhielt *Orthophosphorsäure-o-toluid*, $PO(NHC_6H_4CH_3)_3$, durch Erhitzen von o-Toluidin (70 g) mit Phosphoroxychlorid (16,6 g) in farblosen oder schwach röthlich gefärbten, bei 225° schmelzenden, in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht, in Aether und Benzol kaum, in Wasser, verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure nicht löslichen Nadeln oder Blättchen. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Natronlauge wird es theilweise, beim Schmelzen mit Aetzkali völlig zersetzt. Beim Behandeln des o-Phosphorsäure-o-toluids in Eisessiglösung mit Brom erhält man einen in langen, hellrothen glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher wahrscheinlich ein Gemenge des Tri- und Tetrabromids darstellt. Durch längeres Kochen desselben in Eisessiglösung erhält man daraus das in feinen, verfilzten, fast farblosen, bei 253° schmelzenden, in Alkohol und Chloroform fast nicht, in Eisessig und Aceton schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Monobrom-Orthophosphorsäure-o-toluid*, $PO(NHC_6H_3BrCH_3)_3$,

---

[1]) Ber. 26, 1766—1773. — [2]) Daselbst, S. 565.

welches auch entsteht, wenn das Orthophosphorsäure-o-toluid mit Wasser angerieben mit Brom im Ueberschufs erhitzt wird. Wird o-Phosphorsäure-o-toluid in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen, so wird es sofort in Nitrotoluidin und Phosphorsäure gespalten, dagegen wird es in *Nitro-Orthophosphorsäure-o-toluid*, $PO[NHC_6H_3(NO_2)CH_3]_3$, übergeführt, wenn es in Eisessiglösung mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure erwärmt wird. Dasselbe stellt in noch nicht völlig reinem Zustande ein hellgelbes, beim Erhitzen verpuffendes Krystallpulver dar. Die nach den Angaben von Michaelis und Soden[1]) durch Erhitzen von o-Toluidin (50 g) mit Phosphoroxychlorid (25 g), Zersetzen des so gewonnenen Chlorids mit Natronlauge und des Natriumsalzes mit Salzsäure dargestellte *Di-o-toluido-Orthophosphorsäure*, $PO(NHC_6H_4CH_3)OH$, bildet ein farbloses, krystallinisches, bei 95° schmelzendes, in alkalischen Flüssigkeiten leicht, in Aether und Chloroform wenig, in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther nicht lösliches Krystallpulver und wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Toluidin und Phosphorsäure gespalten. Das *Natriumsalz* krystallisirt in farblosen Nadeln, das *Baryumsalz*, $[PO(NHC_6H_4CH_3)_2O]_2Ba$, in schönen, farblosen, glänzenden Nadeln, das *Silbersalz* in feinen, weifsen Nadeln. *Orthosulfophosphorsäuretoluid*, $PS(NHC_6H_4CH_3)_3$, durch Erhitzen von o-Toluidin (64 g) mit Phosphorsulfochlorid (17 g) gewonnen, bildet farblose, spiefsförmige, in Drusen anschiefsende, sich fettig anfühlende, in Eisessig, Alkohol und Aceton in der Hitze leicht, in Benzol, Chloroform und Aether schwer, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht lösliche, bei 134,5° schmelzende Nadeln, die durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und salzsaurem Toluidin theilweise zersetzt werden. Auch Salpetersäure und Brom wirken zersetzend auf das Orthosulfophosphorsäure-o-toluid ein. *Orthophosphorsäure-p-toluid*, $PO(NHC_6H_4CH_3)_3$, analog der o-Verbindung durch Erhitzen von p-Toluidin (100 g) mit Phosphoroxychlorid (23,5 g) dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 192° schmelzenden, in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwer, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslichen Säulchen, welche nach Messungen von F. Rothe dem triklinen System angehören. Die Krystalle stellen von den drei Pinakoiden begrenzte Säulchen dar; die Winkel sind annähernd $\alpha = 110°$, $\beta = 117°$, $\gamma = 97°$. Beim

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1622 ff.

Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Kalilauge wird das o-Phosphorsäure-p-toluid nur wenig verändert. Beim Behandeln in Eisessiglösung mit Brom wird es in das weifse, glänzende, verfilzte, bei 100° sich bräunende, bei ungefähr 180° schmelzende, in Alkohol, Chloroform und Aether schwer, in heifsem Eisessig und Aceton leichter lösliche, Nadeln bildende *Tribrom-Orthophosphorsäure-p-toluid*, $PO(NHC_6HBr_3CH_3)_3$, übergeführt, welches beim Kochen in Eisessiglösung in das sehr feine, farblose, bei 221° schmelzende Nadeln darstellende *Monobrom-Orthophosphorsäure-p-toluid*, $PO(NHC_6H_3BrCH_3)_3$, übergeht, das die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die Tribromverbindung. *Mononitro-Orthophosphorsäure-p-toluid*, $PO[NHC_6H_3(NO_2)CH_3]_3$, wurde durch Erwärmen von o-Phosphorsäure-p-toluid in Eisessiglösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure in kleinen, citronengelben, bei 247° schmelzenden, beim stärkeren Erhitzen verpuffenden, in Aether kaum, in Benzol und Alkohol schwer, in heifsem Eisessig, Aceton und Chloroform leicht löslichen Nadeln erhalten. *Di-p-toluidophosphorsäure*, $PO(NHC_6H_4CH_3)_2OH$, analog der Orthoverbindung durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (30 g) auf geschmolzenes p-Toluidin (60 g) gewonnen, bildet ein weifses, bei 124° schmelzendes Pulver, das sich ganz analog der Orthoverbindung verhält. Das Baryumsalz $[PO(NHC_6H_4CH_3)_2O]_2Ba$ krystallisirt in weifsen glänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln, das *Silbersalz* in kleinen, weifsen Nadeln. Das analog dem Orthosulfophosphorsäure-o-toluid durch Behandeln von geschmolzenem p-Toluidin (64 g) mit Phosphorsulfochlorid (17 g) erhaltene *Orthosulfophosphorsäure-p-toluid*, $PS(NHC_6H_4CH_3)_3$, stellt farblose, bei 185° schmelzende, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche, in Aether und Benzol schwer, in heifsem Alkohol, Eisessig und Aceton leichter lösliche Nadeln dar und wird durch Behandeln mit Brom oder Salpetersäure in die oben beschriebenen Brom- resp. Nitroderivate übergeführt. Bei der Einwirkung von Brom und Salpetersäure wird also der Schwefel stets durch Sauerstoff ersetzt. *Orthophosphorsäure-α-naphtalid*, α–$PO(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht beim Erhitzen von geschmolzenem α-Naphtylamin (57 g) mit Phosphoroxychlorid (10 g) und bildet farblose, in strahligen Büscheln anschiefsende, bei 216° schmelzende, in Aether und Alkohol schwer, in heifsem Eisessig leichter, in verdünnten Säuren und Alkalien nicht lösliche Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in Naphtylaminchlorhydrat und Phosphorsäure gespalten. Bei Anwendung eines Ueberschusses an Phosphoroxychlorid erhält man an Stelle des Orthophosphorsäure-α-

naphtalids *Di α-naphtylamido-Orthophosphorsäure*, $PO(NHC_{10}H_7)_2OH$, als bräunliches, bei 197° schmelzendes, krystallinisches Pulver. Das in analoger Weise dargestellte *Orthophosphorsäure-β-naphtalid*, β-$PO(NHC_{10}H_7)_3$, bildet feine, weiſse, sehr lockere, bei 170° schmelzende, in Aether und Alkohol schwer, in heiſsem Eisessig leichter lösliche Blättchen und die ebenso gewonnene *Di-β-naphtylamido-Orthophosphorsäure* ein hell orangefarbenes, bei 150° schmelzendes Pulver. Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf α- und β-Naphtylamin werden zwar die Sulfophosphorsäure-α-(β)-naphtalide gebildet, sofort aber durch Wasser bezw. verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung in die Sauerstoffverbindungen umgewandelt. Schlieſslich wurde noch *Orthophosphorsäureäthylanilid*, $PO(NC_2H_5C_6H_5)_3$, durch Erhitzen von Monoäthylanilin (50 g) mit Phosphoroxychlorid (10,2 g) in feinen, weiſsen, bei 149° schmelzenden, in Benzol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht, in Aether und Chloroform schwer, in heiſsem Eisessig und Alkohol leicht löslichen Nadeln erhalten. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Monomethylanilin unter gleichen Bedingungen wurde bis jetzt keine krystallisirte Verbindung erhalten. *Wt.*

H. Schiff. Intorno all' amidotoliluretane [1]). — Das *Amidotolylurethan* vom Schmelzp. 95° wird am zweckmäſsigsten dargestellt durch Zerlegen des bei 182 bis 182,5° schmelzenden *Acetamidotolylurethans* mit Salzsäure. Das letztere wird leicht erhalten, wenn man 30 g Acetyltoluylendiamin in dem zehnfachen Gewicht wasserfreien Aethers suspendirt und dann für je 10 g des ersteren 3 g Chlorkohlensäureäther zusetzt. *Ld.*

G. Mazzaron. Sulla dibenziltiourea asimmetrica [2]). — Salkowski [3]) hat behauptet, daſs der von Paterno und Spica [4]) dargestellte asymmetrische *Monobenzyl-* und *Dibenzylthioharnstoff* nichts anderes ist, als das Rhodanat des Monobenzylamins und Dibenzylamins. Um diese Differenzen zu erklären, hat Mazzaron Versuche angestellt, welche Folgendes ergeben haben: 1. Durch Einwirkung einer warmen wässerigen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure auf Dibenzylamin entsteht das Rhodanat, welches bei 156 bis 157° schmilzt und nicht bei 164 bis 165°, wie Salkowski angiebt. 2. Bei der Einwirkung von salzsaurem Dibenzylamin auf Rhodankalium entsteht dasselbe Rhodanat. 3. Wird das Rhodanat des Dibenzylamins auf seinen Schmelzpunkt und dann

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, 30—35. — [2]) Daselbst, S. 37—43. — [3]) Ber. 24, 2724. — [4]) Gazz. chim. ital. 5, 388.

einige Stunden auf 140° erhitzt, so entsteht Dibenzylthioharnstoff, der bei 134 bis 135° und nicht, wie Salkowski angiebt, bei 141° schmilzt. 4. Wird der Dibenzylthioharnstoff längere Zeit auf 140° erhitzt, so geht er zum Theil wieder in das Rhodanat über. 5. Die bei der Darstellung des Dibenzylaminrhodanats entstehenden öligen Tropfen lösen sich in heifsem Wasser auf und es scheiden sich aus der Lösung Krystallblättchen vom Schmelzp. 110°, die nicht asymmetrischer Dibenzylthioharnstoff sind. *Ld.*

E. Giustiniani. Ueber einige Verbindungen der Aepfelsäure und Fumarsäure mit den aromatischen Aminen[1]). — In Fortsetzung seiner im vorigen Jahre veröffentlichten Mittheilung[2]) macht der Verfasser zunächst noch weitere Angaben über das *Benzylfumarimid*, welches bei der trockenen Destillation von saurem äpfelsaurem Benzylamin in geringer Ausbeute (weniger als 2 Proc. der angewandten Aepfelsäure) erhalten wird. Nach Bartalini's Messung krystallisirt das Imid asymmetrisch mit den Axenwinkeln $\alpha = 85^0\ 54'$, $\beta = 70^0\ 14'$, $\gamma = 80^0\ 44'$. Die prismatischen oder blätterigen Krystalle sind Combinationen der drei Pinakoide, weshalb das Axenverhältnifs nicht ermittelt werden konnte. Bei der Reduction mit Zinkstaub liefert das Benzylfumarimid ein Pyrrolreaction zeigendes, sonst nicht näher untersuchtes Product. — Von den zwei im Destillationsrückstande befindlichen isomeren Benzylmalimiden krystallisirt das *α-Benzylmalimid* (Schmelzp. 114°) wahrscheinlich monosymmetrisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1:?:1,23$ und dem Winkel $\beta = 60^0\ 17'$, das *β-Benzylmalimid* (Schmelzp. 105°) rhombisch mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,5865:1:0,2253$. Beide Imide drehen in wässeriger Lösung die Polarisationsebene nach links, die β-Verbindung ungefähr doppelt so stark als die α-Verbindung. Das Drehungsvermögen ist von der Concentration abhängig:

α-Benzylmalimid		β-Benzylmalimid	
Procente	$[\alpha]_D$	Procente	$[\alpha]_D$
2,280	— 24,32°	2,255	— 48,15°
0,224	— 21,42	0,226	— 43,02

Mit Kalilauge geben beide Benzylmalimide die nämliche Benzylmalaminsäure, welche sehr schwach links dreht. Saures äpfel-

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 168—184. — [2]) JB. f. 1892, S. 1777.

saures Anilin bildet kleine, weifse Krystalle vom Schmelzp. 135° [1]). Beim Erhitzen auf 150 bis 160° verliert es Wasser. Aus dem braunen Rückstande läfst sich mit siedendem Wasser *Malanil*, $C_2H_3(OH):(CO)_2:N.C_6H_5$, ausziehen, welches aus wässerigem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 170° krystallisirt [2]). Das Malanil ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -34{,}13°$. Ein isomeres Malanil konnte in den Mutterlaugen nicht aufgefunden werden. Wenn das Malanil gegen 200° erhitzt wird, so verwandelt es sich in ein Gemenge von Fumarsäure und „*Fumaranilid*“ [3]). Aus dem in Wasser unlöslichen Antheil der Zersetzungsproducte des sauren äpfelsauren Anilins konnte eine kleine Menge *Malanilid* neben einer anderen, bei 190° schmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung isolirt werden. Wenn das äpfelsaure Anilin über 200° erhitzt wird, so entstehen hauptsächlich amorphe Condensationsproducte, während eine kleine Menge „Fumaranilid“ überdestillirt; dieselbe Verbindung erhält man auch beim Erhitzen von Malanilid auf 200 bis 210°. — Das saure äpfelsaure p-Toluidin entwickelt beim Erhitzen auf 150° Wasser und hinterläfst ein krystallinisches Product, woraus mit siedendem Wasser p-Tolylmalimid ausgezogen werden kann, während der Rückstand aus p-Tolylmalamid besteht, das aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird. Das *p-Tolylmalimid*, $C_2H_3(OH)(CO)_2:N.C_6H_4.CH_3$, bildet Kryställchen vom Schmelzp. 184°, schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger in Benzol. In 30 proc. Kalilauge löst sich das Imid ohne Färbung auf; durch Neutralisiren der Lösung mittelst Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die *p-Tolylmalaminsäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.C_2H_3(OH).CO_2H$, welche in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, unter unbedeutender Zersetzung bei 174° schmilzt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und sehr leicht lösliche Salze giebt. Das *Silbersalz*, $AgC_{11}H_{12}NO_4$, bildet weifse Krystallkörner. Das *p-Tolylmalamid*, $C_2H_3(OH)(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln und schmilzt bei 195° [4]). Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löst es sich leicht in warmem Alkohol. *p-Tolylfumaramid*, $C_2H_2(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, destillirt in kleiner Menge über, wenn man äpfelsaures p-Toluidin über

[1]) Vgl. Anschütz u. Wirtz, JB. f. 1887, S. 1688. — [2]) Vgl. Arppe, JB. f. 1855, S. 479. — [3]) Michael u. Wing, JB. f. 1885, S. 1367; nach Anschütz u. Wirtz, JB. f. 1887, S. 1689, *Maleïnanil*; vgl. auch JB. f. 1891, S. 1674. — [4]) Vgl. dagegen C. A. Bischoff u. Nastvogel, JB. f. 1890, S. 1036; f. 1891, S. 1675.

200° erhitzt. Es krystallisirt aus Aether in kleinen gelblichen, gegen 142° schmelzenden Warzen[1]). In ätherischer oder essigsaurer Lösung verbindet es sich mit Brom zu *p-Tolyldibromsuccinamid*, $C_2H_2Br_2(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, einer körnig-krystallinischen, bei 168° unter Zersetzung schmelzenden Masse. *o-Tolylmalamid*, $C_2H_3(OH)(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, krystallisirt aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$ in weifsen Blättchen, aus 90 proc. Alkohol wasserfrei und schmilzt bei 179°. Das *o-Tolylfumarimid* konnte nicht krystallisirt erhalten werden; jedoch vereinigt es sich in essigsaurer Lösung mit Brom zu einer krystallinischen Verbindung $C_{18}H_{13}N_2O_2Br_2$, welche sich über 200° ohne zu schmelzen zersetzt. *O. H.*

E. Giustiniani. Weinsäure- und Citronensäurederivate des Benzylamins[2]). — Zur Darstellung von *Benzyltartrimid*, $C_2H_2(OH)_2(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$, werden gleiche Moleküle Weinsäure und Benzylamin im Schwefelsäurebade erwärmt. Das Gemisch schmilzt bei 145°, bei höherer Temperatur entwickelt sich viel Wasser. Man erwärmt bis auf 165° und reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus viel Wasser. Das Imid schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig in kaltem Wasser und Aether. Durch Einwirkung von Kali erhält man daraus die *Benzyltartraminsäure*, $C_2H_2(OH)_2(COOH)CONHCH_2C_6H_5$, vom Schmelzp. 166°. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{12}NO_5)_2Ba.H_2O$, bildet glänzende Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden. Sowohl das Imid wie die Aminsäure verbinden sich mit Benzoyl- und Acetylchlorid. *Monobenzylcitrimid*, $C_4H_6O_3(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$, wird wie das Weinsäurederivat oder besser noch aus dem sauren Benzylamincitrat erhalten; aus dem Imid die *Monobenzylcitraminsäure*, $C_4H_6O_3(COOH)CO.NH.CH_2.C_6H_5$, in ähnlicher Weise wie die Benzyltartraminsäure. Indes ist erstere gegen fixe Alkalien weniger beständig als die Benzyltartraminsäure und es ist daher besser, das Benzylcitrimid mit wässerigem Ammoniak gelinde zu erwärmen und dann die abgekühlte Lösung genau mit Essigsäure zu sättigen. Die Benzylcitraminsäure schmilzt unter Zersetzung bei 165° und giebt leicht lösliche Salze. Das *Baryumsalz* ist $C_{13}H_{13}NO_6Ba.2H_2O$. Durch schnelles Erhitzen des Benzylcitrimids auf 230° erhält man eine Substanz, die Giustiniani für *Monobenzylakonitimid* hält. *S.*

R. Schmidt[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über alky-

---

[1]) Vgl. dagegen C. A. Bischoff u. Nastvogel, JB. f. 1890, S. 1036; f. 1891, S. 1675. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 938; L'Orosi, 16, 253—258. — [3]) J. pr. Chem. [2] 48, 46.

lirte Toluidinsulfosäuren. Er erhielt durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen von p-toluidin-m-sulfosaurem Kalium mit Bromäthyl im geschlossenen Rohre neben Mono- und Diäthylparatoluidin[1]) eine *Diäthyltoluidinsulfosäure* von der Formel $C_{11}H_{17}NSO_3$, welche in sehr schön ausgebildeten, monoklinen, farblosen, wasserhaltigen Prismen krystallisirt, bei 243° schmilzt und sich in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwerer, in Aether und Benzol nicht löst. Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{16}NSO_3K$, bildet farblose, rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzp. 297°. Ein Baryum- resp. Calciumsalz dieser Diäthyltoluidinsulfosäure zu erhalten, gelang nicht. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat einen gelben, rasch sich bräunenden Niederschlag, mit Kupferacetat blaue, beim Kochen mit Wasser grün und endlich braun werdende Flocken, mit Bleiacetat eine weifse, mit Eisenchlorid eine rothbraune Fällung. Beim Erhitzen von p-toluidin-o-sulfosaurem Kalium mit Bromäthyl und absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° und ebenso durch 20stündiges Erhitzen von Diäthyltoluidin mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 200° entsteht eine *Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure*, $C_6H_3[-CH_3, -SO_3H, -N(C_2H_5)_2] . H_2O$, welche ebenfalls bei der Einwirkung von Bromäthyl auf die weiter unten näher beschriebene synthetische Monoäthyl-p-toluidinsulfosäure gewonnen wird. Diese Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure ist aber nicht identisch mit der oben beschriebenen, aus dem p-toluidin-m-sulfosaurem Kalium durch Einwirkung von Bromäthyl gewonnenen Diäthyltoluidinsulfosäure. Sie krystallisirt aus Wasser in schönen, farblosen, wasserhaltigen Prismen, welche nicht schmelzen, und ist ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3[-CH_3, -SO_3K, -N(C_2H_5)_2] . 2H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, schöne, farblose, trikline Tafeln. Das *Baryumsalz*, $\{C_6H_3[-CH_3, -SO_3, -N(C_2H_5)_2]\}_2Ba . 4H_2O$, stellt farblose trikline Tafeln dar. Das *Calciumsalz*, $\{C_6H_3[-CH_3, -SO_3, -N(C_2H_5)_2]\}_2Ca . 3H_2O$, krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat gelbe, sich rasch zersetzende Flocken, mit Kupferacetat eine blaue, beim Kochen sich nicht verändernde Fällung, mit Bleiacetat einen weifsen, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag. Die durch Erhitzen von

[1]) Das salzsaure Salz des Monäthylparatoluidins erwies sich als nicht beständig an der Luft. Das salzsaure Salz des Diäthylparatoluidins dagegen schmilzt bei 157°.

Aethyltoluidin mit rauchender Schwefelsäure synthetisch gewonnene *Monoäthyl-p-toluidinsulfosäure*, $C_6H_3[-CH_3, -SO_3H, -NH(C_2H_5)] . H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in gelben, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen. In Alkohol ist die Säure sehr schwer löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3[-CH_3, -SO_3K, -NH(C_2H_5)] . H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, schöne, gelbe Tafeln. Beim Erhitzen desselben mit Bromäthyl erhält man, wie schon bemerkt, die oben beschriebene, nicht schmelzende Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure. Der Versuch, durch Einwirkung von Bromäthyl auf diäthyl-p-toluidin-o-sulfosaures Kalium auch noch das Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes durch Aethyl zu ersetzen, gelang nicht. Bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf p-toluidin-m-sulfosaures Kalium entstand eine *Dipropyltoluidinsulfosäure*, $C_{13}H_{21}NSO_3 . 2H_2O$, vom Schmelzp. 222 bis 223°, von welcher ein Baryumsalz nicht zu erhalten war. Bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf p-toluidin-o-sulfosaures Kalium dagegen wurde keine Dipropyl-, sondern eine *Monopropyltoluidinsulfosäure*, $C_6H_3[-CH_3, -SO_3H, -NH(C_3H_7)]$, gewonnen. Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in farblosen, kein Krystallwasser enthaltenden Prismen, welche bis 300° nicht schmelzen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf p-toluidin-m-sulfosaures Kalium wurden nur ölige Producte erhalten. *Wt.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung von Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Aethylbenzyl- und Dibenzylanilins[1]). D. R.-P. Nr. 69777[1]). Sulfurirt man diese Basen mit schwacher rauchender Säure, so gehen die Sulfogruppen in die Seitenkette; in den Kern, und zwar in die m-Stellung zur Amidogruppe, gehen sie nur dann, wenn man sehr hochprocentige Anhydridsäure anwendet. Man löst zuerst die Base in 20 Proc. rauchender Säure, fügt dann solche von 80 Proc. Anhydridgehalt hinzu und erwärmt längere Zeit auf 60°, wobei die leicht lösliche Disulfosäure entsteht, deren Salze in Wasser alle sehr löslich sind. *Ldt.*

Arthur T. Mason. Darstellung von Mono-, Di- und Tribenzylamin[2]). — Wird auf Benzylchlorid mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur alkoholisches Ammoniak in berechneter Menge oder nur in geringem Ueberschuſs zur Einwirkung gebracht, so entsteht vorzugsweise Tribenzylamin, während bei Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak (15 bis 20 Mol.

---

[1]) Ber. 26, Ref. 218. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 1311—1314.

Ammoniak auf 1 Mol. Benzylchlorid) Mono- und Dibenzylamin als Hauptproducte entstehen. Die weitere Trennung der Basen erfolgt durch fractionirte Destillation derselben bei vermindertem oder gewöhnlichem Druck oder durch Krystallisation der salzsauren Salze, von denen dasjenige des Tribenzylamins am schwersten, das des Monobenzylamins am leichtesten in Wasser löslich ist. *Hr.*

Augustus E. Dixon. An Isomeric form of Benzylphenylbenzylthiourea [1]). — Wenn Phenylthiocarbimid und Dibenzylamin auf einander einwirken, entsteht die Verbindung $C_6H_5N:C(SH).N(C_7H_7)_2$, isomer mit dem Thioharnstoff, $C_7H_7N:C(SH).NC_6H_5C_7H_7$ (Schmelzp. 103°), welcher schon früher vom Verfasser erhalten wurde aus Benzylthiocarbimid und Benzylanilin. Die Verbindung krystallisirt in Prismen, ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether und Alkohol und schmilzt bei 145 bis 146° (uncorrigirt). Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak bei 100 bis 110° geht sie in Phenylthioharnstoff und Dibenzylamin über. *L. H.*

Eugen Lellmann und Joh. Haas. Ueber die Reduction von Dinitrokörpern in alkalischer Lösung [2]). – Wie Lellmann in Gemeinschaft mit Arnold [3]) und Mayer [4]) gezeigt hat, liefert das o-Dinitrodibenzylamin bei der Reduction mit alkalischen Agentien unter Zusammenschlufs zweier Molekeln eine Substanz, die einen 18gliedrigen Ring enthält, während beim o-Dinitrodibenzylanilin die Reduction intramolekular unter Bildung des Azokörpers verläuft. Es war in Folge dessen von Interesse, das Verhalten von Basen gegen alkalische Reductionsmittel kennen zu lernen, welche sich von o-Dinitrodibenzylamin durch Ersatz des Imidwasserstoffs durch einen *fetten* Alkylrest ableiten. Die Darstellung der im Nachfolgenden beschriebenen Basen geschah nach analogem Verfahren. Die concentrirten alkoholischen Lösungen von 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid wurden mit 1 Mol. des aliphatischen Amins (vermehrt um 5 Proc. Ueberschufs) und 3 Mol. Soda in wässeriger Lösung mehrere Stunden im Wasserbade unter Rückflufskühlung erwärmt. Das zur Trockne abgedampfte Product wurde mit Salzsäure und Wasser versetzt und die gewonnene Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die stets vorhandenen secundären Basen wurden mittelst Natriumnitrits in das Nitrosamin übergeführt und auch dieses mit Aether fortgenommen. Aus der Lösung wurde die entstandene tertiäre Base mit Natronlauge gefällt und nach ihrer Beschaffenheit entweder filtrirt oder

[1]) Chem. News 67, 157; Chem. Soc. J. 63, 538—540. — [2]) Ber. 26, 2583—2589. — [3]) Ber. 24, 3557; 25, 662. — [4]) Ber. 25, 3578.



von Aether aufgenommen. *o-Dinitrobenzyläthylamin*, $C_2H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, durchscheinenden, gelben Krystallen vom Schmelzp. 56°, ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Aether und Eisessig, fast gar nicht in Petroläther. Das schwer lösliche *Platinchloriddoppelsalz* bildet orangegelbe Krystalle. Durch Natronlauge und Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol wird die Dinitrobase erst nach längerem Erwärmen reducirt, durch eine alkalische Zinnoxydullösung theilweise in undefinirbare, schmierige Substanzen verwandelt. Das Reductionsproduct war das *o-Diamidodibenzyläthylamin*, welches aus Ligroin in reinweifsen, zarten Nadeln vom Schmelzp. 94° erhalten wird. Es ist leicht in den gewöhnlichen Mitteln, schwer in Ligroin löslich. Die äthylirte Dinitrobase zeigt demnach keine Neigung zur Bildung von Azokörpern. Aus dem von Gabriel und Jansen[1]) beschriebenen o-Dinitrodibenzylmethylamin wird mit Natronlauge und Zinkstaub das *o-Diamidodibenzylmethylamin* in guter Ausbeute erhalten. Es schmilzt bei 96° und gleicht im Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der Aethylverbindung. *o-Dinitrodibenzylpropylamin* bildet aus Alkohol grofse, bräunlichgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 31°. *o-Diamidodibenzylpropylamin* schmilzt bei 112°. *o-Dinitrodibenzylisobutylamin*, stark lichtbrechende, gelbe Krystalle aus Ligroin vom Schmelzp. 62°. Die entsprechende *Diamidoverbindung* schmilzt bei 132°. *o-Dinitrodibenzylallylamin* bildet aus Alkohol grofse, gelbe Tafeln vom Schmelzp. 55°. Sein Reductionsproduct, das *o-Diamidodibenzylallylamin*, bildet schöne, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 104°. *o-Dinitrotribenzylamin* bildet sich glatter aus Benzylchlorid und o-Dinitrodibenzylamin als auf dem oben beschriebenen Wege aus Benzylamin und o-Nitrobenzylchlorid. Grünlichgelbe, durchsichtige Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 82°. Das *o-Diamidotribenzylamin* scheidet sich aus Ligroin in kleinen, verwachsenen Blättchen vom Schmelzp. 145° aus. Das Benzylradical fungirt also, wie in vielen anderen Fällen, wie ein aliphatisches Alkyl. Der Verlauf der Reduction dieser o-Dinitrodibenzylbasen in alkalischer Lösung ist ein dreifach verschiedener, je nachdem mit dem Stickstoffatom ein Wasserstoffatom, ein fetter oder ein aromatischer Rest verbunden ist. Da diese Dinitrodibenzylbasen aus demselben o-Nitrobenzylchlorid hergestellt worden sind, so darf eine verschiedene Lage der Nitrogruppen oder eine verschiedene Constitution derselben nicht an-

---

[1]) Ber. 24, 3095.

genommen werden. Man wird zu einer geometrischen Auffassung der Sachlage gedrängt. In Hinsicht auf die darauf bezüglichen theoretischen Auseinandersetzungen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — *o-Dinitrodibenzyl-o-toluidin*, welches aus einer Mischung gleicher Molekeln von o-Nitrobenzyl-o-toluidin und o-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz von Sodalösung nicht erhalten werden konnte, bildete sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von o-Toluidin und o-Nitrobenzylchlorid, obwohl der sonst die Umsetzungen stark befördernde Einflufs der Soda gefehlt hatte. Die Base bildet grünlichgelbe, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. *Hr.*

Ernst Beckmann und Arno Köster. Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen. (IV. Abhandlung.) Ueber ein basisches Nebenproduct, welches bei der Benzylirung des Acetoxims entsteht[1]). — Dieses Nebenproduct, welches nur etwa 3 Proc. des hauptsächlich entstehenden Benzylacetoxims betrug, wurde anfangs für einen Stickstoffäther des Acetoxims gehalten, erwies sich aber bei näherer Untersuchung als *ββ-Dibenzylhydroxylamin*, dessen Bildung vielleicht auf Freiwerden einer geringen Menge Hydroxylamin und selbständiger Benzylirung desselben beruht. *Hr.*

Rudolf Lindner. Ueber die beiden isomeren Benzylderivate des Nitroso-β-benzylhydroxylamins[2]). — Nach Behrend und König[3]) wird β-Benzylhydroxylamin durch salpetrige Säure in ein Nitrosoderivat übergeführt, dessen Natriumsalz beim Erwärmen mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einen in *Blättchen* krystallisirenden, bei 58 bis 59° schmelzenden Benzylester liefert. Mit diesem Ester sollte das Nitrosamin des α-Dibenzylhydroxylamins identisch sein:

$$C_7H_7N(NO)ONa + C_7H_7Cl = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + NaCl,$$
$$C_7H_7NH.OC_7H_7 + HNO_2 = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + H_2O.$$

Der zuletzt erwähnte Körper ist indessen von dem Benzylester des Nitroso-β-benzylhydroxylamins völlig verschieden; er bildet *Nadeln* vom Schmelzp. 73 bis 74°. Beide Körper besitzen nachweislich dieselbe Zusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht, sie sind unlöslich in Alkalien und geben die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Sie unterscheiden sich jedoch durch ihre ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Säuren, Alkalien und Reductionsmitteln, und zwar ist die bei 59° schmelzende Verbindung weitaus die unbeständigere. Für die

[1]) Ann. Chem. 274, 37—41. — [2]) Daselbst 275, 133—144. — [3]) Daselbst 263, 217.

Beurtheilung dieser Isomerie ist es von Wichtigkeit, dafs bei de Benzylirung des Nitroso-β-benzylhydroxylamins neben dem bei 5 schmelzenden Ester auch die bei 74° schmelzenden Nadeln i untergeordneter Menge entstehen. Die letzteren bilden vielleic das Hauptproduct der Reaction, da bedeutende Mengen ölige Producte auftreten, die wahrscheinlich den Nadeln ihre Entstehun verdanken, denn diese gehen beim Erwärmen ihrer alkoholische Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat schnell in ölige Ve bindungen über, während sowohl die Blättchen als auch da Nitroso-β-benzylhydroxylamin unter diesen Umständen sehr be ständig sind. Versuche, einen der beiden isomeren Körper i den anderen umzuwandeln, hatten keinen Erfolg. Die bei 74 schmelzenden Nadeln müssen auf Grund ihres chemischen Ver haltens, sowie ihrer Entstehung als das Nitrosamin des α-Dibenzyl hydroxylamins aufgefafst werden. Die bei 59° schmelzende Blättchen, welche unter Einwirkung von Salzsäure und Reductions mitteln dieselben Producte wie die Nadeln liefern, müssen eine andere Constitution als die eines Nitrosamins besitzen. Sie ent halten zwei Benzylgruppen, von denen die eine durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden ist, da sie bei Einwirkung von Salzsäure als Benzylchlorid, bei der Reduction mit Jodwasserstoff als Benzyljodid abgespalten wird. Die zweite Benzylgruppe ist an ein mit Sauerstoff beladenes Stickstoffatom gebunden, da sie bei der Spaltung mit Salzsäure als β-Benzylhydroxylamin, bei der Reduction mit Jodwasserstoff als Benzylamin austritt. Ein Stickstoffatom tritt bei energischen Eingriffen in Form von Stickstoffoxyden aus, ferner sind wegen der Unlöslichkeit in Alkalien Hydroxyl- oder Imidgruppen nicht vorhanden. Diesen Thatsachen tragen die folgenden Formeln Rechnung:

$$C_7H_7.\underset{\diagdown\;\,O\;\,\diagup}{N{-}N}.OC_7H_7 \qquad\qquad C_7H_7.\underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N}:NOC_7H_7$$

Um die Entstehung dieses Derivates zu erklären, mufs man annehmen, dafs bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid das Nitroso-β-benzylhydroxylamin zum Theil umgelagert wird:

$$C_7H_7.\underset{NO}{\overset{}{N}}.OH = C_7H_7.\underset{N.OH}{N}{>}O \quad \text{oder} \quad C_7H_7.\underset{\overset{\cdot\cdot}{N}OH}{N}:O$$

Hr.

A. Michaelis und G. Schröter. Ueber das Thionylbenzylhydroxylamin und den Dibenzyloxyharnstoff[1]). — α-Benzyl-

[1]) Ber. 26, 2155—2157.

hydroxylamin wurde in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid behandelt, es entsteht dabei das Thionylbenzylhydroxylamin, $C_7H_7ON:SO$, schwach gelbe Flüssigkeit, die bei 153 bis 154° unter 50 mm Druck siedet. Mit Natronlauge wird sie in freie Base und schwefligsaures Salz gespalten. Beim längeren Stehen an feuchter Luft, sowie beim Vermischen mit feuchtem Aether geht das Thionylbenzylhydroxylamin in das benzylthionhydroxylaminsaure Benzylhydroxylamin, $NH{<}{SO_2NH_3OC_7H_7 \atop OC_7H_7}$, über. Bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf das mit wenig Aether verdünnte α-Benzylhydroxylamin bildet sich die erwähnte Verbindung, welche bei 84 bis 85° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist. Durch das Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Benzaldehyd entsteht ein öliges Product, das α-Benzylbenzaldoxim, $C_7H_7ONCH.C_6H_5$. Aus Phenylhydrazin und Thionylbenzylhydroxylamin bildet sich Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5NHN:SO$. Unter der Wirkung des Phosgens auf α-Benzylhydroxylamin entsteht Dibenzyloxyharnstoff, $CO{<}{NH(OC_7H_7) \atop NH(OC_7H_7)}$, feine Nadeln vom Schmelzp. 88°, die in Alkohol, Aether, Chloroform u. dergl. leicht, in Petroleumäther dagegen unlöslich sind. *Wr.*

R. Michael. Notiz über Paraxylidin[1]). — Das chemisch reine *p-Xylidin* erstarrt, wenn es längere Zeit starker Kälte ausgesetzt wird, zu grofsen, farblosen Tafeln, welche bei 15,5° schmelzen. Der Siedepunkt der starren Base liegt bei 213,5° (uncorr.) unter 762 mm Druck, der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten *Acetylverbindung* bei 139,5°. *Hr.*

Martin Freund und Eugen König. Ueber das β-Phenylpropylamin[2]). — Diese Base wurde aus dem Methylbenzylcyanid, das nach den Angaben V. Meyer's in einer Ausbeute von 79 Proc. der Theorie erhalten wurde, durch Reduction mittelst Alkohols und Natriums gewonnen. 30 g des Nitrils, in der 12fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, wurden auf zerschnittenes Natrium fliefsen gelassen, von welchem 2½ mal so viel wie berechnet angewendet wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt, das Uebergehende in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die concentrirte salzsaure Lösung, aus welcher beim Eindampfen Aethylbenzol entwich, wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Kalihydrat entwässerte ätherische Lösung hinterliefs beim

[1]) Ber. 26, 39. — [2]) Daselbst, S. 2874—2875.

Abdestilliren eine bräunliche Flüssigkeit, aus welcher durch fractionirte Destillation ein bei 210° siedendes, wasserhelles Oel von stark basischem, fischartigem Geruch und stark alkalischer Reaction gewonnen wurde. Es ist leichter als Wasser und wenig in demselben löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnifs mischbar. Es zieht an der Luft Kohlensäure an. Das *Hydrochlorid* ist sehr hygroskopisch. Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, die, bei 90° getrocknet, sich bei etwa 140° ohne zu schmelzen zersetzen. Das *Goldsalz*, $C_9H_{13}N.HAuCl_4$, krystallisirt gut aus verdünntem Alkohol; Schmelzp. 124°. Das *Pikrat* schmilzt bei 182°. *Hr.*

Brooke, Simpson und Spiller. Neue blaue und blaugrüne Farbstoffe[1]). — Der Actiengesellschaft Brooke, Simpson und Spiller in London ist durch englisches Patent Nr. 14398 vom 9. August 1892 ein Verfahren zur Darstellung blauer und blaugrüner Farbstoffe patentirt worden. Als Ausgangsmaterial für dieselben dient das eine weifse krystallinische Masse darstellende *Benzyl-o-toluidin*, welches bei 60° schmilzt, unter gewöhnlichem Druck bei 313° siedet und durch Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Toluidin in Gegenwart von Aetznatron gewonnen wird. Bei der Condensation desselben mit Benzaldehyd entsteht *Dibenzyldiamidoditolylphenylmethan* und die Sulfosäuren des correspondirenden Carbinols geben auf Wolle und Seide blau- bezw. blaugrünfärbende Verbindungen. Die Farbstoffe können auf verschiedene Weise gewonnen werden, einmal durch die Sulfonirung und darauf folgende Oxydation des Dibenzyldiamidoditolylphenylmethans, oder man kann auch die Reihenfolge der Operationen umkehren. Endlich kann man auch das Benzyl-o-toluidin in die Monosulfosäure überführen, diese mit Benzaldehyd condensiren und die dabei entstehende Leukomonosulfosäure dann oxydiren. Um höher sulfonirte Verbindungen zu erhalten, kann man die Leukosulfosäure noch weiter sulfoniren und dann oxydiren, oder auch den aus der Leukosulfosäure gewonnenen Farbstoff noch weiter mit sulfonirenden Agentien behandeln. *Wt.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von β-Cymidin aus Oximen von Campherarten der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche Methylketone sind[2]). D. R.-P. Nr. 69327 vom 9. November 1892. — Die aus den Campherarten (aus Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und Thujaöl) in üblicher Weise gewonnenen Oxime gehen bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 672—673. — [2]) Ber. 26, Ref., 732.

unter Abspaltung von Wasser in *β-Cymidin* ($CH_3:NH_2:C_3H_7 = 1:2:4$) über, welches beim Austausch der Amido- gegen die Hydroxylgruppe Carvacrol liefert. Das β-Cymidin siedet unter 15 mm Druck bei 118 bis 121° und bildet ein schwach gelb gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel. *Sd.*

G. Komppa. Ueber kernsubstituirte Styrole [1]). — Als Ausgangsmaterial wurden die aus den drei Nitrozimmtsäuren erhaltenen Nitrostyrole angewandt. Durch Reduction des m-Nitrostyrols mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht *m-Amidostyrol*, $C_6H_4(NH_2).C_2H_3$, als ein sich leicht polymerisirendes Oel, das unter 12 bis 13 mm Druck bei 112 bis 115° siedet. Das *salzsaure Salz* und das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisiren gut. Die *Acetylverbinduny* schmilzt bei 74 bis 75°, die *Benzoylverbindung* bei 90 bis 91°. Aus der Amidoverbindung entstehen *m-Styrylharnstoff* (Schmelzp. 142 bis 143°) und *m-Diazobenzylamidostyrol* (Schmelzp. 90 bis 91°) nach gewöhnlichem Verfahren; durch Diazotirung geht es über in das *m-Oxystyrol*, $C_6H_4(OH).C_2H_3$, ein nach Phenolen riechendes, bei 114 bis 116° unter 16 bis 17 mm Druck siedendes Oel. Nach der Sandmeyer'schen Reaction wurde die *m-Styrylcarbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H).C_2H_3$, dargestellt. Sie krystallisirt in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen. Durch Brom wird sie in *m-α-β-Dibromäthylbenzoësäure* übergeführt (Schmelzp. 146°). *m-Azostyrol*, $C_8H_7.N:N.C_8H_7$, aus Nitrostyrol durch alkalische Reduction entstanden, bildet rothe, bei 38 bis 39° schmelzende Nadeln, welche bei weiterer Reduction in saurer Lösung in *Divinylbenzidin*, $NH_2.C_8H_6.C_8H_6.NH_2$ (Schmelzp. 124°), übergehen. Das aus p-Nitrostyrol gebildete *p-Amidostyrol* ist nur in Aetherlösung beständig. Es wurden dargestellt das *salzsaure Salz*, das *Platinchloriddoppelsalz*, die *Acetyl-* (Schmelzp. 142°) und die *Benzoylverbindung* (Schmelzp. 161°). *p-Styrylharnstoff* schmilzt bei 173 bis 174°. Weder das entsprechende Phenol noch die Carbonsäure konnten erhalten werden. Das nach Einhorn's Vorschrift dargestellte *o-Nitrostyrol* geht durch Reduction in das unbeständige *o-Amidostyrol*, dessen *Acetylverbindung* bei 129° schmilzt, über. Das nach Lipp [2]) dargestellte o-Nitro-ω-chlorstyrol läfst sich leicht in *o-Amido-ω-chlorstyrol*, $C_6H_4(NH_2).CH:CHCl$, überführen. Die grofsen, monoklinen Krystalle dieser Base schmelzen bei 56°. Es wurde ihr *Platinchloriddoppelsalz*, sowie die *Acetylverbindung* (Schmelzp. 158 bis 159°) dargestellt.

[1]) Ber. **26**, 677; nach der Dissertation des Verfassers. — [2]) JB. f. 1884, S. 888.

Das *o-Oxy-ω-chlorstyrol*, $C_6H_4(OH).CH:CHCl$, krystallisirt in dicken Nadeln, die bei 54 bis 55° schmelzen, und giebt die Farbenreactionen der Phenole. Wird die Verbindung mit Kalilauge erwärmt, so entsteht *Cumaron*, $C_6H_4\!<\!\overset{CH}{\underset{O}{}}\!\!>\!CH$, dessen Constitution durch diese Synthese sicher bewiesen wird. *Hr.*

Theodor Posner. Ueber das Styrylamin und einige Derivate desselben [1]). — Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Amins wurde das *Styrylphtalimid*, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N.C_8H_4O_2$, gewählt. Dieser Körper entsteht, wenn trockenes Styrylchlorid, welches durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Zimmtalkohol als weingelbes, nicht destillirbares Oel erhalten wird, mit der äquivalenten Menge von Phtalimidkalium gemischt und das Gemenge mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt wird, bis eine Probe der dickflüssigen Masse beim Erkalten völlig erstarrt. Das gereinigte Reactionsproduct bildet kleine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 153°, welche sehr schwer in Wasser, leichter in heifsem Alkohol und Eisessig löslich sind. Aus der Lösung des Styrylphtalimids in 10 proc. Kalilauge fällt Salzsäure die *Styrylphtalaminsäure*, $C_9H_9NHCOC_6H_4CO_2H$, aus, welche unlöslich in Wasser ist, aus heifsem Benzol krystallisirt und bei 132° schmilzt. Die Styrylphtalaminsäure liefert beim Erhitzen mit der 10 fachen Menge Salzsäure am Rückflufskühler nur wenig Styrylaminchlorhydrat, da die Hauptmenge der Säure bei diesem Verfahren in Styrylphtalimid zurückverwandelt wird. Es wurde deshalb versucht, die Base durch Erhitzen von Styrylchlorid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlufsrohr darzustellen. Die Ausbeuten an Styrylamin sind schlecht, weil hauptsächlich die secundäre und tertiäre Aminbase gebildet wird. Der beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhaltes bleibende Rückstand löst sich in Wasser nur zum kleinen Theile. Die Lösung enthält das Salz des Styrylamins. Durch Aether werden schmierige Producte entfernt und es hinterbleiben die in kaltem Wasser unlöslichen Salze des Di- und Tristyrylamins. — Das *Styrylamin*, $C_6H_5CH:CH.CH_2.NH_2$, wird aus dem salzsauren Salz mit festem Kali abgeschieden. Es bildet eine fast wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche dem Benzylamin ähnlich riecht und unter 775 mm Druck bei 235 bis 237° unzersetzt siedet.

---

[1]) Ber. **26**, 1856—1865. Die hier Styrylderivate genannten Verbindungen werden gewöhnlich als Styronylabkömmlinge bezeichnet zum Unterschied von den Derivaten des Styrols.



Die Base ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und zieht an der Luft Kohlensäure an. Das *Hydrochlorid* ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in schneeweifsen, seidenglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 210°. Das *Pikrat* fällt als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzp. 173°. Das *Chloroplatinat* ist ein schwer löslicher, eigelber Niederschlag vom Schmelzp. 205 bis 207°. — *Styrylbenzamid*, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, bildet Oeltropfen, die in der Kälte krystallinisch erstarren. Aus Alkohol krystallisirt das Amid in Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. *Styrylphenylthiokarnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NH.C_9H_9$, durch Zusatz der berechneten Menge Phenylsenföl zu der ätherischen Lösung der Base erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder einem Gemisch von Essigester und Ligroin in schönen, weifsen Krystallen vom Schmelzp. 116 bis 118°, die in Wasser und Aether schwer löslich sind. *Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff*. 5 g Styrylphenylthioharnstoff wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure im Einschlufsrohr auf 100° erhitzt. Das entstandene dicke, gelbbraune Oel wird nach Abgiefsen der wässerigen Schicht in heifsem Wasser gelöst und dann mit Alkali versetzt. Hierbei scheiden sich weifse Flocken ab, welche aus Alkohol oder besser aus Amylalkohol in schönen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 205° anschiefsen. Die Analyse ergab die erwartete Isomerie mit dem Styrylphenylthioharnstoff. Die Base ist zu formuliren entweder als

$$C_6H_5NH.C\begin{cases}\!\!/\!\!/ N.CH_2 \\ \quad\quad\; CH_2 \\ \diagdown S.CH.C_6H_5\end{cases} \quad \text{oder als} \quad C_6H_5NH.C\begin{cases}\!\!/\!\!/ N.CH_2 \\ \diagdown S.CH.CH_2C_6H_5\end{cases}$$

γ-Phenyl-μ-anilidopenthiazolin — β-Benzyl-μ-anilidothiazolin.

Das *Hydrochlorid* und das *Hydrobromid* krystallisiren nicht. Das *Pikrat* krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 200°. Das *Chloroplatinat* fällt als hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Es schmilzt bei 182° unter Zersetzung. — Alle beschriebenen Styrylverbindungen addiren Brom schon in der Kälte mit gröfster Leichtigkeit. Nur aus dem Styrylphtalimid werden durch Anlagerung von Brom wohl charakterisirte Verbindungen erhalten und zwar entstehen *zwei isomere Styrylphtalimiddibromide*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$. Das in Chloroformlösung unter guter Abkühlung bromirte Styrylphtalimid wird in siedendem Essigester gelöst. Beim Erkalten fällt ein Körper aus, der bei 160° schmilzt und nach wiederholtem Umkrystallisiren in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 165° erhalten wird. Wird zu dem Filtrat von der ersten Ausscheidung

das 20fache Volum Ligroin gefügt, so fällt der zweite Körper aus, der bei 115° schmilzt und nach dem Lösen in Toluol und nochmaligen Fällen mit Ligroin in farblosen Krystallwarzen vom Schmelzp. 117° erhalten wird. Es mufs dahin gestellt bleiben, ob die beiden Körper im Sinne der von Pickert[1]) und Wislicenus[2]) erhaltenen Dibromide der Angelica- und Tiglinsäure stereoisomer sind. — Die beim Behandeln von Styrylchlorid mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen, in Wasser unlöslichen Producte bestehen aus den Hydrochloriden des Distyryl- und Tristyrylamins, welche sich durch Essigester von einander trennen lassen. Der in Essigester schwer lösliche Antheil wird in siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Es scheidet sich *Distyrylamin*, $NH(CH_2.CH:CH.C_6H_5)_2$, als farbloses, hochsiedendes Oel aus. Das *Hydrochlorid* krystallisirt aus Alkohol in grofsen, weifsen Schuppen, die bei 223° unter Bräunung schmelzen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Alkohol leicht löslich. Das *Pikrat* bildet aus Alkohol lange, gelbe Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 126° schmelzen. Der in Essigester leicht lösliche Antheil krystallisirt auf Zusatz von Ligroin aus. Seine Lösung in absolutem Alkohol erstarrt nach dem Versetzen mit Kalihydrat zu einem Krystallbrei. Die gereinigte, aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Substanz ist das bei 89° schmelzende *Tristyrylamin*, $N(CH_2.CH:CH.C_6H_5)_3$. Das *Hydrochlorid* ist ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 101°, welches in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich ist. Das *Jodmethylat*, $(C_9H_9)_3N.(CH_3)J$, krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in schön ausgebildeten sechsseitigen Säulen, die bei 129 bis 130° schmelzen. Die entsprechende Chlorverbindung, durch Kochen des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber erhalten, bildet ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 166°. Die beiden zuletzt erwähnten Verbindungen geben beim Kochen mit Silberoxyd eine stark basische Lösung der quaternären Ammoniumbase, aus deren Chlorid man mit Platinchlorid das entsprechende *Chloroplatinat* als unlöslichen, gelben Niederschlag vom Schmelzp. 195° erhält. *Hr.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik. Darstellungsweise einer α-Naphtylamindisulfosäure aus Acet-α-naphtalid oder $\alpha_1\alpha_3$-Acetnaphtylamindisulfosäure[3]). D. R.-P. Nr. 69555. — Die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure läfst sich nicht sulfuriren, wohl aber ihre

[1]) JB. f. 1889, S. 2603. — [2]) Ann. Chem. **272**, 1. — [3]) Ber. **26**, Ref., 849.

Acetylverbindung mittelst rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydrid. Die entstandene α-Naphtylamindisulfosäure hat wahrscheinlich die Stellung α_1-α_3-β_4; dieselbe Säure entsteht direct aus α-Acetnaphtalid. Ihr Natronsalz ist sehr leicht löslich, ihr saures Baryumsalz schwer. *Ldt.*

R. Meldola and M. O. Forster. The preparation of Dinitro-α-naphtylamine from its Acetyl and Valeryl Derivatives [1]). — Wenn nach der von Meldola (1886) gegebenen Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung andere Forscher dieselbe nicht erhalten konnten, so lag der Grund wahrscheinlich darin, dafs sie zur Hydrolyse der Acetylverbindung zu verdünnte oder zu concentrirte Schwefelsäure nahmen. Man nitrirt α-Acetnaphtalid in Eisessiglösung am besten in der Weise, dafs man die Operation in zwei Malen vornimmt. Man fügt zunächst etwas mehr als die Hälfte der berechneten Menge rauchender Salpetersäure zu der gut gekühlten Lösung und läfst über Nacht stehen, dabei krystallisiren die bei niederer Temperatur entstandenen Mononitro-α-acetnaphtalide aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gehen dieselben wieder in Lösung und beim Hinzufügen der zweiten Hälfte der Salpetersäure bildet sich sofort das Dinitroderivat, das schon in der Wärme auskrystallisirt. Nach dem Abpressen der Mutterlauge wäscht man mit Wasser, saugt ab und reinigt durch Kochen mit Alkohol. Die Dinitroverbindung ist nur wenig löslich in kaltem Alkohol, die Verluste beim Reinigen sind daher nur gering. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hydrolysirt man, indem man 50 g der Dinitroverbindung mit 150 ccm concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser kocht. Hierauf giefst man das Gemisch in kaltes Wasser, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol unter Zufügung von Thierkohle um, bis das krystallisirte Product den Schmelzp. 237° besitzt. Um zu prüfen, inwiefern die Gegenwart leichterer oder schwererer Säureradicale die Hydrolyse beeinflufst, versuchten die Verfasser das Dinitro-α-formonaphtalid herzustellen. Es gelang jedoch nicht, aus dem Formonaphtalid in Eisessiglösung die Dinitroverbindung zu gewinnen, vielmehr entstand, stets auch bei einem Ueberschufs von Salpetersäure, ein Gemenge von Mononitroderivaten. Das Valeronaphtalid, $C_{10}H_7NHC_5H_9O$, wurde hergestellt durch 36stündiges Kochen von α-Naphtylamin mit einem Ueberschufs von wasserfreier Valeriansäure. Das Product schmilzt unter heifsem Wasser

[1]) Chem. News 67, 81—82.

zu einem Oel, das durch Schütteln nach einander mit heifsem Wasser, verdünntem Ammoniak, verdünnter Salzsäure und Wasser gereinigt wurde. Die so erhaltene harzige Masse erstarrte allmählich krystallinisch und konnte aus heifsem Alkohol und Benzol umkrystallisirt werden. Man erhält so weifse, seidenartige Nadeln, die bei 125 bis 126° schmelzen. An der Luft und am Lichte werden dieselben violett. Nitrirt man in der Weise, wie bei der Acetylverbindung angegeben ist, so erhält man Dinitrovaleronaphtalid, $C_{10}H_5(NO_2)_2NHC_5H_9O$. Tritt bei der Nitrirung Zersetzung unter Aufbrausen ein, so mufs man das Gefäfs schnell kühlen, da sonst grofse Verluste durch Verharzung entstehen. Das nach einander aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirte Product bildet hellgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 218°. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien entsteht leicht das Dinitro-α-naphtol. Die Hydrolyse des Dinitrovaleronaphtalids geht leichter vor sich als die der Acetylverbindung. Am besten gelingt sie, wenn man 60 g concentrirte Schwefelsäure und 60 ccm Wasser auf 30 g der Dinitroverbindung 10 bis 15' bei Wasserbadtemperatur einwirken läfst, und das Gemisch hierauf in kaltes Wasser giefst. Die Abspaltung des Valeryls erfolgt unter geringerer Zersetzung in harzige Producte als die des Acetyls. Die Verfasser beabsichtigen ihre Untersuchungen auf die m-Derivate des Naphtalins auszudehnen. *Bru.*

Jos. Pokorny. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf die mit Naphtylamin präparirten thierischen Fasern[1]). — Die nach dem Verfahren des Verfassers präparirten Gewebe färben sich im Sonnenlichte dunkler. Man gewinnt so, mit α-Naphtylamin braune, mit β-Naphtylamin orange Muster auf weifsem Grunde. Beim Passiren der exponirten Gewebe durch angesäuerte Nitritlösungen werden die belichteten Stellen dunkler, als das übrige Gewebe. *Rh.*

Dahl u. Co. Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids[2]). D. R.-P. Nr. 66 354. — Die Sulfurirung geschieht mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20 proc. Anhydrid bei 25 bis 30°. Die Säure bildet weifse, in Wasser lösliche Krystalle. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Blei- und Kupfersalze geben schwer lösliche Niederschläge, und mit Chrom- oder Eisenlösung entstehen Blaufärbungen. Durch Verseifen erhält man $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylen-

---

[1]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1893, S. 284; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 848. — [2]) Ber. 26, Ref., 300.

diaminsulfosäure, welche mit o-Diketonen keine Chinoxaline bildet. Ihre Diazoverbindung ist in Wasser löslich und führt zu Farbstoffen. *Ldt.*

A. Ammelburg. Ueber die α_1-α_2-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure des D. R.-P. Nr. 66354 [1]). — Genannte Säure entsteht durch Reduction des α_1-α_2-Nitroacetnaphtalids und darauf folgende Sulfurirung des Reductionsproductes mit rauchender Schwefelsäure. Verfasser hat eine Reihe von Salzen dargestellt. Das Baryumsalz krystallisirt mit 7 Mol. Wasser, das Kaliumsalz ist wasserfrei, das Zinksalz enthält $3^1/_2$ Mol. Wasser und das Bleisalz $1^1/_2$ Mol. Wasser. Um die Stellung der Sulfongruppe zu entscheiden, hat Verfasser die Amidoacetnaphtalidmonosulfonsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt. Er erhielt hierbei neben geringen Spuren von Phtalsäure als wesentliches Oxydationsproduct eine Phtalsulfonsäure, ein Beweis dafür, dafs die Sulfonsäuregruppe nicht in demselben Kern wie die Amidogruppen steht. Wird das Oxydationsproduct mit Aetzkali geschmolzen, so resultirt β-Oxyphtalsäure (Schmelzp. 185°). Durch Diazotiren der Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure und nachherige Reduction des entstandenen Diazoproductes entsteht die *Acetnaphtalidhydrazinsulfosäure,* die durch Behandlung mit Kupferchlorid unter Austritt der Hydrazin- und der Acetylgruppe die 1.7-Naphtylaminsulfosäure liefert. Verfasser vermuthet daher, dafs in der Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure eine Säure vorliegt, in der die Gruppen ($NH.COCH_3$), NH_2 und SO_3H die Stellungen 1:4:7 einnehmen. Versuche, die Verfasser unternahm, um die Naphtylaminsulfonsäure in Dichlornaphtalin überzuführen, sind unvollendet. *Tr.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung von Phenylnaphtylaminsulfosäuren [2]). D. R.-P. Nr. 70349. — Dieselben entstehen beim Erhitzen auf 160 bis 170° von α- und β-Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen; eine Abspaltung von Sulfogruppen findet nicht statt. Besonders werthvoll ist die aus α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure und Anilin dargestellte α_1-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure. Dabei wurde gefunden, dafs die β_1-Phenylnaphtylamin-α_3-sulfosäure mit der Säure A und die β_1-α_4-Säure mit der Säure B des D. R.-P. Nr. 53649 identisch ist. *Ldt.*

Otto Fischer und Robert Albert. Ueber das p-Amidotriphenylmethan [3]). — Das aus Benzhydrol und Anilin [4]) dar-

[1]) J. pr. Chem. [2] **48**, 286—292. — [2]) Ber. **26**, Ref. 969. — [3]) Daselbst, S. 3079—3082. — [4]) Ber. **24**, 723.

gestellte p-Amidotriphenylmethan ist nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in das *Triphenylmethancyanid* übergeführt worden. Diese Verbindung ist entgegen früheren Mittheilungen destillirbar und krystallisirt aus Holzgeist in grofsen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 99°, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind. Durch Verseifen dieses Cyanides mit concentrirter alkoholischer Kalilauge entsteht die *Triphenylmethan-p-carbonsäure*, die auf Zusatz von Schwefelsäure ausfällt. Dieselbe wurde zunächst in alkoholischer Lösung mit Kohle entfärbt, dann aus wässerigem Alkohol und schliefslich mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man sie in weifsen Nadeln, Schmelzp. 161°. Durch Oxydation mit Chromsäure gelangt man zur *Triphenylcarbinol-p-carbonsäure*. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, Schmelzp. 200°. Diese Säure ist identisch mit der von Hemilian dargestellten, deren Schmelzpunkt aber nicht bei 187°, sondern bei 200° liegt. Von Derivaten des p-Amidotriphenylmethans wurden folgende dargestellt: *p-Benzylidenamidotriphenylmethan*, aus der Base durch mehrstündiges Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade. Das Product löst sich in Alkohol ziemlich schwer und krystallisirt daraus in farblosen Nädelchen, Schmelzp. 135 bis 136°; *o-Oxybenzylidenamidotriphenylmethan*, aus der Base und Salicylaldehyd, krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 138°; *o-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan* krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°; *p-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, Schmelzp. 126 bis 127°. Von Azofarbstoffen der Base wurden dargestellt: *Triphenylmethanazo-β-naphtol*. Der Farbstoff entsteht beim Eintragen des p-Diazotriphenylmethanchlorids in die alkoholische Lösung des β-Naphtols. Nach einiger Zeit fällt auf Zusatz von Natriumacetat der rothe Farbstoff aus, der in Alkohol schwer und in Aether leicht löslich ist. Aus letzterer Lösung krystallisiren schillernde rothe Nadeln vom Schmelzp. 150° aus. Mit Resorcin entsteht ein hellrother Farbstoff und mit α-Naphtylamin eine dunkelrothe Azoverbindung, deren Chlorhydrat sich in Alkohol mit tief violetter Farbe löst und daraus in grün schillernden Nadeln krystallisirt. *K.*

Diamine.

Otto Fischer. Zur Kenntnifs der Orthodiamine. II.[1]). — Die in der Abhandlung niedergelegten Resultate bilden eine Fortsetzung der früheren Abhandlungen[2]). *Notiz über o-Amido-p-ditolylamin.* Dieses o-Diamin bildet, wie früher berichtet, durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monacetylverbindung vom Schmelzp. 126°. Wird jedoch das Diamin mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid etwa eine halbe Stunde lang gekocht, so scheidet die Lösung auf Zusatz von Alkali die *Anhydrobase*,

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} -N(C_7H_7) - \\ -N= \end{cases} C.CH_3$$

aus, welche aus der alkalischen Lösung ausgeäthert wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die Masse zu einem Brei von nadelförmigen Krystallaggregaten. Die in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht lösliche Anhydrobase wird aus Ligroin in concentrisch gruppirten weifsen Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95° gewonnen. Ihr *Platinsalz* fällt aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in gelben Prismen aus, die sich bei 100° unverändert trocknen lassen. — *Ueber β-Phenyl-o-Naphtylendiamin*[3]) (von Ernst Frank). 3 g der Base werden mit 36 g trockenem Bleioxyd gemischt und in einer Retorte anfangs gelinde, später bis zum Weichwerden des Glases erhitzt. Die geschmolzene Masse entbindet Wasserdampf, dann treten gelbe Dämpfe auf, welche sich zu wolligen Flocken verdichten, zuletzt destillirt eine dicke, dunkelgelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage rasch erstarrt, während in der Retorte eine schwarze, mit Bleikügelchen gemischte, harte Kruste zurückbleibt. Das übergegangene Destillat wurde aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten. Die Substanz ist *α-β-Naphtophenazin*; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + 2\,PbO = 2\,H_2O + 2\,Pb + C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ N \end{cases} C_6H_4$$

Phenylnaphtylenthioharnstoff wird erhalten, wenn man 1 Mol. des Diamins mit 2 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Schwefel-

[1]) Ber. 26, 187—204. — [2]) Ber. 25, 2826. — [3]) Daselbst, S. 2828.

kohlenstoff in concentrirter alkoholischer Lösung am Rückflufskühler kocht. Beim Eingiefsen der Lösung in verdünnte Salzsäure scheidet sich ein grünlicher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen Blättchen oder platten Nadeln erscheint, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegt. Alkalische Bleioxydlösung wird von diesem Thioharnstoff nicht geschwärzt. Er löst sich in heifser Kali- oder Natronlauge, aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die Natrium- bezw. Kaliumverbindung in farblosen Krystallblättchen ab, welche durch Wasser dissociirt werden. Mit Bleioxyd gemischt liefert der Thioharnstoff das bei 142° schmelzende Naphtophenazin. — *n-Phenylmethyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6<^{NHCH_3}_{NHC_6H_5}$, bildet sich beim Erwärmen von Phenylnaphtylendiamin und Methyljodid im molekularen Verhältnifs mit der doppelten Menge von Holzgeist unter Druck auf 100°. Beim Erkalten krystallisirt das jodwasserstoffsaure Salz der Methylbase in Blättchen aus. Die aus dem Salz durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnene Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 85°, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln. *Phenyläthyl-o-naphtylendiamin* ist in gleicher Weise mit Bromäthyl zu erhalten. Die aus dem bromwasserstoffsauren Salze durch Natronlauge ausgeschiedene und ausgeätherte Base bildet ein zähes Oel, welches beim Abkühlen unter Zusatz von etwas Alkohol erstarrt und aus wenig heifsem Alkohol schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 71° bildet. Aus Aether wird die reine Base in grofsen, farblosen Tafeln erhalten. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{18}H_{18}N_2 . HBr$, krystallisirt in farblosen Blättchen und schmilzt bei 221°. *Mononitrosophenyläthyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6<^{N(NO)C_2H_5}_{NHC_6H_5}$, scheidet sich aus der kalt gehaltenen, mit Eisessig versetzten alkoholischen Lösung der Aethylbase beim Zusatz einer concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit ab und bildet aus Alkohol nach Reinigung mittelst Thierkohle schöne, gelbliche Tafeln vom Schmelzp. 145 bis 146°. Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Kocht man die Aethylbase mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus heifsem Alkohol kurze Prismen oder tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 197 bis 198° liefert. Die Substanz hat die Zusammensetzung einer *Monacetylverbindung*,

ihre Beständigkeit gegen Kalilauge und gegen verdünnte Schwefelsäure deutet jedoch darauf hin, dafs eine ringförmige Anhydrobase vorliegt:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}>C(OH).CH_3$$

Mischt man Phenyläthyl-o-naphtylendiamin mit Benzaldehyd im molekularen Verhältnifs, so erfolgt unter Erwärmung Wasserabspaltung. Die Reaction wird durch Erhitzen auf 120° rasch beendet. Die beim Erkalten erstarrende Masse giebt nach der Reinigung mittelst Thierkohle aus Alkohol feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 108°. Die Verbindung wird beim Kochen mit Mineralsäuren in ihre Componenten gespalten, verhält sich also wie eine *Benzylidenverbindung*. Dieselbe besitzt normales Molekulargewicht und demnach die Constitution eines an beiden Stickstoffatomen *substituirten Dihydroimidazols*:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}>CH.C_6H_5$$

Ueber 1.3.4-Methyltoluylendiamin (von K. Stephan). Das nach der Methode von Gattermann[1]) aus m-Nitro-p-methyltoluidin darstellbare Diamin erhält man reiner und in besserer Ausbeute, wenn man das methylirte m-Nitro-p-toluidin durch Ueberführung in das Nitrosamin reinigt und dann dieses gut krystallisirende Product reducirt. Die Base ist aufserordentlich empfindlich gegen Luft und Licht; zu ihrer näheren Charakterisirung werden folgende Salze dargestellt: Das *Monohydrochlorid des Diamins* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet rhombische Blättchen, welche unscharf bei 175 bis 180° schmelzen. Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt aus Alkohol in schwach roth gefärbten, sehr zerfliefslichen Nadeln. Das ziemlich schwer lösliche *Pikrat* bildet kleine, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 164°, das *Oxalat* weifse, glänzende Nädelchen, die bei 124° schmelzen. Die Base wurde mit dem Vierfachen der berechneten Menge Ameisensäure (spec. Gew. 1,2) etwa acht Stunden am Rückflufskühler gekocht, die Flüssigkeit in verdünnte Sodalösung gegossen und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb die Formylverbindung

[1]) JB. f. 1885, S. 885.

als weiſse Krystallmasse, die aus Aether in centimeterlangen, wasserhellen Nadeln anschoſs. Der Körper schmilzt bei 94°, ist in heiſsem Wasser ziemlich leicht, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, fast unlöslich in Ligroin. Ihm kommt die nachstehende Formel (I) zu:

I. CH_3 — N — CH — NCH_3 II. CH_3 — NCH_3 — CH — N

Methenyl-p-n-methyltoluylenamidin   Methenyl-m-n-methyltoluylenamidin

Die von O. Fischer[1]) gelegentlich seiner Untersuchung über Harmin und Harmalin aus dem Methenyltoluylenamidin durch Einwirkung von Methyljodid als bei 280° siedendes Oel erhaltene Methylverbindung ist mit genanntem Körper isomer und besitzt demnach die Constitution II. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird in gleicher Weise durch secundäre Wasserabspaltung das *Aethenylmethyltoluylenamidin*,

CH_3 — N — C.CH_3 — NCH_3

gebildet. Dasselbe krystallisirt aus heiſsem Wasser in wasserhellen, langen Nadeln vom Schmelzp. 142°. *n-Methyltoluylensulfoharnstoff* entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Diamin, indem die Base die Gruppe CS unter Austritt von 1 Mol. H_2S aufnimmt. Der Sulfoharnstoff krystallisirt in schönen, weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 194°, ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, auch in Kali- oder Natronlauge. Seine Constitutionsformel ist:

CH_3 — NH — CS — NCH_3 oder CH_3 — N — CSH — NCH_3

Werden berechnete Mengen der Base und Benzaldehyd mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol

[1]) JB. f. 1889, S. 2024 ff.

farblos werden und bei 126 bis 127° schmelzen. Dieser Körper ist nicht die wahrscheinlich intermediär gebildete Benzylidenverbindung, sondern die durch Oxydation entstandene *Anhydrobase:*

N

H_3C — $C C_6H_5$.

N . CH_3

n-Methylbenzenyltoluylenamidin

Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in glänzenden, gelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. o-Nitrobenzaldehyd reagirt in gleicher Weise wie Benzaldehyd. Es bildet sich die *Anhydrobase*, welche bei 152 bis 153° schmilzt. Das zunächst erhaltene rothe Product, welches vermuthlich die Benzylidenverbindung ist, geht bereits beim Liegen an der Luft in die hellgelbe Anhydrobase über. Auch p-Nitrobenzaldehyd lieferte eine *Anhydrobase*, braune Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Salicylaldehyd entsteht eine aus Alkohol in glänzenden, weifsen Nadeln krystallisirende *Anhydrobase*, welche bei 180° schmilzt.

p-Aethyl-o-toluylendiamin,

CH_3 — NH_2

NHC_2H_5

(von Fr. Schilling). Dieses von Gattermann[1]) bereits dargestellte Diamin wurde aus dem m-Nitro-p-toluidin durch Aethylirung mit der berechneten Menge Aethyljodid, Darstellung des Nitrosamins, welches in schönen, rothen Nadeln krystallisirt, und Reduction der letztgenannten Verbindung mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in grofsen weifsen Blättern vom Schmelzpunkt 55°, die durch Einwirkung von Luft und Licht sich schwärzen. Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln aufserordentlich leicht löslich. Aus Schwefelwasserstoffwasser, worin sie schwer löslich ist, kann sie ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_{14}N_2 . HCl$, durch Zugabe von alkoholischer Salzsäure zu der ätherischen Lösung der Base in schwach roth gefärbten Rosetten erhalten, wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein weifs und schmilzt bei 176°. Das *Oxalat*, $(C_9H_{14}N_2)_2C_2H_2O_4$, bildet kleine, weifse Nadeln, die schwer

[1]) JB. f. 1885, S. 824.

in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol löslich sind und bei 151° schmelzen. Der *Sulfoharnstoff*,

$$CH_3\text{-}C_6H_3\begin{matrix}N\\ \\N\,C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CSH,$$

durch Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entstehend, krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, asbestartigen Nadeln, löst sich in verdünnter Natronlauge und schmilzt bei 139°. *Aethenyläthyltoluylenamidin*,

$$CH_3\text{-}C_6H_3\begin{matrix}N\\ \\N\,.\,C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,CH_3,$$

entsteht aus der Base bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Benzol-Ligroin in grofsen, wasserhellen Säulen vom Schmelzp. 165 bis 166°. Die von Hübner[1]) durch Aethylirung des Aethenyltoluylenamidins erhaltene Base vom Schmelzp. 93° ist isomer mit dem beschriebenen Körper und besitzt die Constitution:

$$CH_3\text{-}C_6H_3\begin{matrix}N\,.\,C_2H_5\\ \\N\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,CH_3.$$

Benzaldehyd und p-Aethyl-o-toluylendiamin reagiren unter Wärmeentwickelung auf einander. Das Condensationsproduct scheidet sich in kleinen, gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, weifse, lange Spiefse ergeben. Die weifse Verbindung ist eine *Anhydrobase* der Formel:

$$CH_3\text{-}C_6H_3\begin{matrix}N\\ \\N\,C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,C_6H_5,$$

welche durch Austritt von Wasser und Oxydation zweier Wasserstoffatome entstanden ist. Die intermediäre Dehydroverbindung konnte nicht gefafst werden. Die Base ist leicht in Alkohol und

[1]) Ann. Chem. 210, 351.

heifsem Benzol, schwer in Aether und Ligroin und sehr schwer löslich in Wasser. Ihr *Platinchloriddoppelsalz* wird aus Alkohol in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten. Orthonitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Aethylbase in derselben Weise wie Benzaldehyd. Die *Anhydrobase* bildet schöne gelbe, bei 170° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und heifsem Benzol, schwer löslich in Ligroin, und ist beständig gegen Mineralsäuren. Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Aethylbase in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheiden sich rothe, seideglänzende Nadeln der *intermediären Benzylidenverbindung*,

$$CH_3 \langle C_6H_3 \rangle \begin{matrix} N:CH.C_6H_4NO_2 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}$$

aus, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Verlust von Wasserstoff in die *Anhydrobase*, gelbe, derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 176°, übergehen. Dieselbe ist gegen Mineralsäuren beständig, löst sich nicht in Wasser, schwer in Benzol und Ligroin, leicht in heifsem Alkohol und Aether. Salicylaldehyd giebt mit p-Aethyl-o-toluylendiamin einen intensiv gelb gefärbten Körper, welcher aus Alkohol in langen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 78° schmelzen. Die Verbindung wird durch Mineralsäuren in ihre Componenten zerlegt, ist also die *Benzylidenverbindung*

$$CH_3 \langle C_6H_3 \rangle \begin{matrix} N:CH.C_6H_4(OH) \\ NHC_2H_5 \end{matrix}$$

Die alkoholische Lösung dieses Körpers wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd entfärbt und liefert wasserhelle Krystalle der *Anhydrobase*, welche sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroin lösen, gegen Mineralsäuren beständig sind und zwischen 112 und 116° schmelzen. *Hr.*

F. Anderlini. Ueber die Einwirkung der aromatischen Orthodiamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren[1]. — Werden die benzolischen Lösungen von o-Phenylendiamin oder o-Toluylendiamin und des Anhydrids einer zweibasischen Säure im molekularen Mengenverhältnifs kalt gemischt, so scheiden sich in kaltem Benzol unlösliche Additionsproducte aus. Dieselben sind in Alkohol und in Wasser löslich, einige sogar zerfliefslich. Werden diese Lösungen sich selbst überlassen, so verändern sie

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 2, II, 425—433.

sich unter Bildung braun oder gelb gefärbter Producte. Aus diesen Additionsproducten werden unter Verlust einer Molekel Wasser Condensationsproducte der allgemeinen Formel

$$R<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>R'$$

gebildet, wenn dieselben mit Benzol oder absolutem Alkohol auf Temperaturen unter 100° erwärmt werden. Diese Condensationsproducte sind krystallisirbar, in trockenem Zustande an der Luft unveränderlich, schmelzen unter Zersetzung und geben mit Essigsäureanhydrid krystallisirbare Verbindungen. Die mit den genannten Basen zur Einwirkung gebrachten Anhydride sind das Bernsteinsäure-, das Maleïnsäure- und das Phtalsäureanhydrid. Die hierbei entstehenden Producte sind genau beschrieben:

Diamin	Anhydrid	Additionsproduct	Schmelzpunkt	Condensationsproduct	Schmelzpunkt
o-Phenylen-	Bernsteinsäure-	Weifse, amorphe Flocken	—	Perlmutterglänzende Schuppen	237°
„	Maleïnsäure-	Glänzende, gelbe Krystalle	124—125°	—	—
„	Phtalsäure-	Blafsgelbe, krystallinische Masse	144—145°	Weifse Nadeln	278°
o-Toluylen-	Bernsteinsäure-	Leichtzersetzliche hygroskopische Masse	—	Perlmutterglänzende Schuppen	185—186°
„	Maleïnsäure-	Lebhaft gelber Niederschlag	—	—	—
„	Phtalsäure-	Weifses, krystallinisches Pulver	—	Krystallin. schwefelgelbe Masse	inconst.

Die Additionsverbindungen von Maleïnsäureanhydrid mit den beiden Diaminen geben beim Kochen mit Alkohol keine einfache Condensation im Sinne des obigen Schemas. *Hr.*

Pietro Gucci. Ueber einige Derivate der Phenylendiamine[1]. — Nach derselben Methode wie früher den m-Phenylenthioharnstoff[2]) hat Verfasser nun auch die o- und p-Verbindung dargestellt. Wenn man o-Phenylendiamin mit wenig mehr als der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol im geschlossenen Rohre sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt,

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 295—300. — [2]) JB. f. 1887, S. 889.

so erhält man *o-Phenylenthioharnstoff*[1]), $C_6H_4(NH)_2CS$, in nahezu theoretischer Ausbeute nach der Gleichung $C_6H_4(NH_2)_2 + CS_2 = H_2S + C_6H_4(NH)_2CS$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, irisirenden, quadratischen Tafeln, welche bei 292 bis 294° erweichen und sich etwas färben, bei 296 bis 297° aber unzersetzt schmelzen. — Der ebenso bereitete *p-Phenylenthioharnstoff*[2]), $C_6H_4(NH)_2CS$, bildet ein weifses, leichtes, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches und bei 279° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. *O. H.*

F. Gäfs und E. Elsässer. Ueber Condensationsproducte des m-Phenylendiamins mit β-Naphtol[3]). — F. Gäfs u. E. Elsäfser[3]) fanden, dafs beim Verschmelzen von 1 Mol. β-Naphtol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin bei 250 bis 260° der Hauptsache nach Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin, dafs aber beim Erhitzen von 2 Mol. β-Naphtol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin bis auf ca. 330° vorwiegend Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin gebildet wird. Zur Darstellung von *Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7)$, wurden m-Phenylendiamin (110 g) und β-Naphtol (150 g) zusammengeschmolzen, die Masse circa sechs Stunden auf 250 bis 260° erhitzt, darauf zur Entfernung des unverbrauchten β-Naphtols und m-Phenylendiamins mit verdünnter Natronlauge und Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Gemenge naphtylirter Phenylendiamine mehrere Male mit heifsem Spiritus extrahirt, wobei das Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin in Lösung geht, während das Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin der Hauptsache nach ungelöst bleibt. Das so gewonnene *Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin* krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, astbestglänzenden, farblosen, bei 128° schmelzenden Nadeln. Es siedet unter 40 mm Druck bei circa 320° und ist in heifsem Wasser etwas, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger, in Aether und Chloroform sehr leicht, in Aceton und siedendem Schwefelkohlenstoff äufserst leicht löslich. Die Lösungen fluoresciren grünblau. Das *einfach salzsaure Salz*, $C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7 \, . \, HCl)$, bildet kleine farblose Nädelchen und wird durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure gewonnen. Das beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base entstehende *zweifach salzsaure Salz*, $C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7) \, . \, 2HCl$, ist ein weifses Pulver. Beide Salze schmelzen bei 210°. Das *schwefelsaure Salz*, $[C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7)]_2 \, . \, H_2SO_4$, durch

[1]) Vgl. Lellmann, Ann. Chem. 221, 9; Billeter u. Steiner, JB. f. 1887, S. 651. — [2]) Ann. Chem. 221, 29. — [3]) Ber. 26, 976—981.

Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in glänzenden, rhombischen, rothblau fluorescirenden, in Alkohol und Wasser schwer löslichen Täfelchen. Das durch Versetzen der Base (1 Mol.) in Benzollösung mit Pikrinsäure (1 Mol.) gewonnene *Pikrat*, $[C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7)].C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet prächtig goldglänzende, in heifsem Benzol kaum, in Alkohol leicht lösliche Blättchen. Versetzt man aber die Base (1 Mol.) mit Pikrinsäure (2 Mol.), so erhält man ein in braunrothen, mikroskopischen Prismen krystallisirendes *Pikrat* von gleicher Zusammensetzung, $[C_6H_4(-NH_2, -NHC_{10}H_7)].C_6H_2(NO_2)_3OH$. Beide Pikrate schmelzen unter Zersetzung bei 180°. Wird die Base einige Stunden mit Eisessig und entwässertem essigsaurem Natrium gekocht, die Masse dann in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die *Monoacetylverbindung*, $C_6H_4(-NHCOCH_3, -NHC_{10}H_7)$, in Form von warzenförmig gruppirten, bei 135° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser nur spurenweise löslichen Nädelchen. Die alkoholische Lösung fluorescirt leuchtend rothblau. Kocht man dagegen die Base mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natrium, so entsteht die *Diacetylverbindung*, $C_6H_4[-NHCOCH_3, -N(COCH_3)C_{10}H_7]$, welche in kleinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, bei 147 bis 148° schmelzenden, in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslichen Nädelchen krystallisirt. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die beim Schütteln der Base mit Natronlauge und Benzoylchlorid entstehende *Monobenzoylverbindung*, $C_6H_4(NHCOC_6H_5, -NHC_{10}H_7)$, bildet grofse, dünne, perlmutterglänzende, bei 173° schmelzende, in heifsem Alkohol mäfsig, in kaltem Alkohol wenig, in Wasser gar nicht lösliche Blättchen. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Zur Darstellung der *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_4[-NHCOC_6H_5, -N(COC_6H_5)C_{10}H_7]$, wurde die Base mit Benzoylchlorid im Ueberschufs auf 140 bis 160° erhitzt, so lange Salzsäure entwich, und die Verbindung so in wohlausgebildeten, farblosen, meist garbenförmig vereinigten, bei 213° schmelzenden, in Alkohol schwer, in Aceton leichter, in Wasser nicht löslichen, rhombischen Tafeln gewonnen. Die Lösungen fluoresciren nicht. Zur Darstellung des *Di-β-naphtyl-m-phenylendiamins* erhitzt man m-Phenylendiamin (108 g) mit β-Naphtyl (320 g) rasch auf 280°, steigert innerhalb von drei bis vier Stunden die Temperatur bis auf 330°, auf welcher Temperatur man die Masse noch etwa zwei Stunden erhält, bis kein Wasser mehr entweicht, und verfährt dann weiter, wie bei der Mononaphtylverbindung angegeben. Das so gewonnene

Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin, $C_6H_4(NHC_{10}H_7)_2$, krystallisirt aus einer Mischung von Anilin und Benzol oder aus Xylol in langen, farblosen, bei 192° schmelzenden, in Alkohol fast nicht, in heifsem Benzol sehr mäfsig, in Aceton ziemlich gut, in Chloroform etwas weniger, in heifsem Anilin leicht löslichen Nadeln. Unter 45 mm Druck siedet es unter theilweiser Zersetzung bei circa 460°. Seine Lösungen zeigen rothblaue Fluorescenz. Das beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Base entstehende *zweifach salzsaure Salz*, $C_6H_4(NHC_{10}H_7.HCl)_2$, scheidet sich als weifses, krystallinisches, bei 210° unter Rothfärbung schmelzendes Pulver ab. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Die durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natrium gewonnene *Diacetylverbindung*, $C_6H_4[N(COCH_3)C_{10}H_7]_2$, krystallisirt in wohl ausgebildeten, kleinen, farblosen, bei 175° schmelzenden, in heifsem Alkohol ziemlich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht löslichen Täfelchen. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_4[-N(COC_6H_5)C_{10}H_7]_2$, durch Erhitzen der Base mit einem Ueberschufs an Benzoylchlorid auf 140 bis 160° dargestellt, bildet farblose, zu Drusen vereinigte, bei 215° schmelzende, in Benzol leicht, in Aceton ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösliche Prismen. Die Versuche ergaben, dafs das 1881 von Ruhemann beschriebene β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin in Wirklichkeit das Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin ist. *Wt.*

O. Hinsberg und Fr. Funke. Ueber Isobutenylphenylenamidin [1]). — Nach Lassar-Cohn [2]) entsteht beim Kochen von o-Phenylendiamin und Isobutylaldehyd im molekularen Mengenverhältnisse in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler ein Körper der Formel $C_{10}H_{14}N_2$. Bei Wiederholung des Versuches zeigte es sich indessen, dafs die Verbindung

$$C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C.C_3H_7,$$

das *Isobutenylphenylenamidin*, entsteht, in Uebereinstimmung mit den von Hinsberg [3]) früher gemachten Erfahrungen. Die Reactionsmasse zeigte den Geruch des Isobutylalkohols; der bei der Reaction frei werdende Wasserstoff hatte also einen Theil des Aldehyds zu Alkohol reducirt. Der erhaltene Körper war mit dem durch Erhitzen von Isobuttersäure mit o-Phenylendiamin im

[1]) Ber. 26, 3092—3094. — [2]) JB. f. 1889, S. 884. — [3]) JB. f. 1889, S. 910.

geschlossenen Rohr bei 200° entstehenden Isobutenylphenylenamidin identisch. — Auch die von Griefs[1]) aus o-Phenylendiamin und Traubenzucker dargestellte, als Gluco-o-diamidobenzol bezeichnete Verbindung, welcher die Constitution

$$C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CH.CO.(CHOH)_3CH_2OH$$

zugeschrieben wurde, ist wahrscheinlich ein Amidin der Formel

$$C_6H_4\langle{N \atop NH}\rangle C(CHOH)_4CH_2OH,$$

wofür ihre Beständigkeit (auch gegen Fehling'sche Lösung) spricht. *Hr.*

Joh. Pinnow und G. Pistor. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin[2]). — Erhitzt man fein gepulvertes Nitrosodimethylanilin (1 Thl.) mit 40 proc. Formaldehyd (2 Thle.) auf dem Wasserbade, so färbt sich unter heftiger Gasentwickelung die Masse blauroth und es scheiden sich feine gelbe Kryställchen ab. Nach Zusatz von Wasser werden die letzteren abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so braune, stahlblau glänzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_4O$, dem Schmelzp. 243° und der Molekulargröfse 295 (ber. 284). Der Körper giebt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure p-Amidodimethylanilin und stellt das bereits von Schraube[3]) aus Nitrodimethylanilin durch Erwärmen mit alkoholischem Kali erhaltene *Tetramethyldiamidoazoxybenzol* dar. Wie dieses giebt er beim Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub das Tetramethyldiamidoazobenzol, welches sich in Salzsäure mit rother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe löst. — Die von den gelben Krystallen abgesaugte Lösung wurde fractionirt mit Kochsalz, dann mit Natronlauge gefällt. Die einzelnen Portionen wurden aus mäfsig heifsem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so silberglänzende, farblose Blättchen, welche in feuchtem Zustande leicht verharzen, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, weniger in heifsem, schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Petroläther löslich sind. Die Substanz schmilzt bei 108° und stellt das *Formylderivat* des *p-Amidodimethylanilins*, $HCO.NH.C_6H_4N(CH_3)_2$, dar. Sie ist eine einsäurige Base, giebt ein *Pikrat* vom Schmelzp. 188°, ein bei 171° schmelzendes Quecksilberchlorid-

[1]) JB. f. 1887, S. 875. — [2]) Ber. 26, 1313—1315. — [3]) Ber. 8, 619.

doppelsalz, $C_9H_{12}N_2O, HCl, HgCl_2$, in langen Nadeln. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wurde die Verbindung in Ameisensäure und p-Amidodimethylanilin gespalten. *Hr.*

Arthur Weinberg. Ueber p-Amidoalkyl-o-toluidin. II[1]). — Der Verfasser entgegnet auf Einwendungen, welche von A. Rosenstiehl[2]) und A. Bernthsen[3]) gegen die von ihm[4]) behauptete Analogie zwischen p-Amidodialkyl-o-toluidin und den quaternären einerseits und zwischen p-Amidomonoalkyl-o-toluidin und den tertiären Aminen andererseits gemacht worden sind. *Hr.*

A. Bernthsen. Ueber m-Amidodialkyl-o-toluidine[5]). — Verfasser weist diese von Weinberg gemachte Entgegnung zurück. *Hr.*

Messinger in Cassel und F. Kehrmann in Aachen. Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubensäure und alkylirten o-Diaminen[6]). D. R.-P. Nr. 64923 vom 4. Oct. 1891. — Man läfst Brenztraubensäure (10 kg) in eine Lösung von Methyl-o-Phenylendiamin (12,2 kg) in rauchender Salzsäure (15 kg) und Wasser (15 kg) einlaufen. Das Reactionsproduct wird dann mit Ammoniak oder Soda neutralisirt. Die erhaltene *Base*, $C_{10}H_{10}N_2O$, schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser schwer, in Wasser von 50° leicht löslich, schmilzt bei 63 bis 64° und siedet unzersetzt bei 308°. Die in gleicher Weise aus Brenztraubensäure und Aethyl- oder Benzyl-o-phenylendiamin erhaltenen *Basen* schmelzen bei 96 bis 97° bezw. bei 99 bis 100°. *Sd.*

E. und H. Erdmann. Herstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure[7]). D. R.-P. Nr. 64908. — Behandelt man p-Phenylendiamin mit einem Oxydationsmittel und Alkalibisulfit, so wird die Base in eine Monosulfosäure verwandelt, indem die Base zuerst zu Chinondiimid oxydirt wird, an welches sich dann 1 Mol. schwefliger Säure anlagert:

$$C_6H_4{<}^{NH}_{NH} + H_2SO_3 = C_6H_3(NH_2)_2SO_3H.$$

Ldt.

E. und H. Erdmann. Darstellung von (2,4)-Phenylendiamin-1-sulfosäure[8]). D. R.-P. Nr. 65240. — 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol

---

[1]) Ber. **26**, 307—308. Bernthsen nennt diese Basen m-Amidodialkyl-o-toluidine. Es dürfte dies consequenter sein, da bei Ortsbezeichnungen für Derivate des Toluols von der Methylgruppe der Muttersubstanz ausgegangen wird. — [2]) Compt. rend. **115**, 180. — [3]) Ber. **25**, 3128 u. 3366. — [4]) Daselbst, S. 1610. — [5]) Ber. **26**, 992—993. — [6]) Daselbst, Ref. 68. — [7]) Daselbst, Ref. 30. — [8]) Daselbst, Ref. 119.

geht beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Alkalisulfit glatt in die Dinitrobenzolsulfosäure über, welche als gelbe Krystalle erhalten wird, die man durch Umkrystallisiren reinigt und leicht zur Phenylendiaminsulfosäure reduciren kann. *Ldt.*

Cassella u. Co. Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure[1]). D. R.-P. Nr. 70890. — Die Säure entsteht durch Nitriren und nachheriges Reduciren der α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure. Die Säure ist in heifsem Wasser ziemlich, das Natronsalz sehr leicht löslich. *Ldt.*

Cassella u. Co. Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfosäure[2]). D. R.-P. Nr. 67017. — Naphtalin-β-monosulfosäure wird mittelst Salpeterschwefelsäure zur Dinitrosäure nitrirt und dann zu der Amidosäure reducirt. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Ihr Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln. Durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure entsteht ein indifferenter Körper. *Ldt.*

Cassella u. Co. Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure[3]). D. R.-P. Nr. 70019. — Die durch Sulfuriren von α-Nitronaphtalin entstandene α_1-Nitro-α_3-sulfosäure wird mittelst Salpeter-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur $\alpha_1\alpha_4$-Dinitro-α_3-sulfosäure nitrirt, welche bei der Reduction mit Essigsäure und Eisen die entsprechende Diamidosäure liefert. Dieselbe bildet gut krystallisirende Sulfate und Chlorhydrate. Die freie Säure ist in Wasser fast unlöslich. *Ldt.*

O. Kühling. Ueber die Producte der Einwirkung von o-Amidoditolylamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe[4]). — Die Verbindungen der Alloxanreihe treten dem o-Amidoditolylamin gegenüber nicht mit zwei benachbarten Carbonylen in Reaction, wie bei der Synthese der Alloxazine, sondern reagiren nur mit der mittelständigen eigentlichen Ketongruppe. Hierbei entstehen Condensationsproducte, die durch Zusammentritt eines Moleküls des Diamins mit 1 oder 2 Mol. des Alloxankörpers unter Austritt von 1 Mol. Wasser gebildet werden. Die aus gleichen Molekülen entstehenden Verbindungen werden in absolut alkoholischen Lösungen des freien Diamins und des Alloxans gebildet, die aus 3 Mol. der Componenten erhaltenen Producte bilden sich beim Kochen der mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung. Die Reaction verläuft nach folgenden Formeln:

---

[1]) Ber. 26, Ref. 1026. — [2]) Daselbst, Ref. 421. — [3]) Daselbst, Ref. 952. — [4]) Daselbst, 540—545.



$$C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH.C_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right. + CO\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\CO.NX\end{matrix}\right\rangle CO = C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NHC_7H_7\\N:C\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\CO.NX\end{matrix}\right\rangle CO\end{matrix}\right. + H_2O.$$

$$C_7H_6\left\langle\begin{matrix}NH.C_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right. + 2CO\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\CO.NX\end{matrix}\right\rangle CO$$

$$= C_7H_6\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\CO.NN\end{matrix}\right\rangle CO\\N:C\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\CO.NX\end{matrix}\right\rangle CO\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Alle erhaltenen Producte scheiden sich in gelben Krystallen aus und werden durch Kochen mit Alkalien zersetzt. 1. *Alloxanyl-o-amidoditolylamin* schmilzt unter Zersetzung bei 252°, ist in Wasser und Aether unlöslich, löst sich ohne Veränderung in heifsen concentrirten Säuren, in Schwefelsäure mit rother Farbe. 2. *Dialloxanyl-o-amidoditolylamin* zersetzt sich gegen 300°, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. 3. *Dimethylalloxanyl-o-amidoditolylamin* schmilzt unter Zersetzung bei 217 bis 218°. 4. *Di-Dimethylalloxanyl-o-amidoditolylamin* zersetzt sich und schmilzt bei 245 bis 260°, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. *Wr.*

Farbwerke Höchst. Darstellung von o-Amidoditolylamin [1]). D. R.-P. Nr. 69250. — Die Base wird erhalten durch Einwirkung von Zinnchlorür auf p-Hydrazotoluol. Sie schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 109°. Mit salpetriger Säure liefert sie eine Azimidoverbindung. *Ldt.*

Rohner. Franz. Pat. Nr. 220920 [2]). — Die Diamidodialkylthioharnstoffe liefern beim Schmelzen mit aromatischen Monoaminen und Diaminen Farbstoffe. Die Thioharnstoffe stellt man folgendermafsen dar: Amidoazobenzol oder eine ähnliche Base wird mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali am Rückflufskühler erhitzt und das entstandene Azobenzolthiocarbamin, $CS(NH.C_6H_4N{=}N.C_6H_5)_2$, wird nach dem Entfernen des Alkohols und Waschen mit Wasser am besten mit Eisen und Salzsäure zum *Diamidodiphenylthioharnstoff* reducirt, der durch überschüssige Salzsäure als Chlorhydrat gefällt wird. Die in Wasser schwer lösliche Base bildet glänzende Blättchen, welche sich rasch schwärzen. Schmilzt man das Chlorhydrat mit Benzidin, Tolidin oder einem anderen Diamin bei 180° vier Stunden lang, zieht die Schmelze wiederholt mit verdünnter heifser Salzsäure aus und salzt aus, so erhält man einen in Wasser schwer löslichen Farbstoff,

---

[1]) Ber. **26**, Ref. 734. — [2]) Mon. scientif. [4] **7**, II, 21.

der gebeizte Baumwolle blau färbt. Bei der Schmelze mit Anilin oder einem Monoamin auf 150 bis 160°, Auslaugen der Masse mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Ausfällen mit Kalilauge erhält man einen Farbstoff als braunes Pulver, das sich in Salzsäure mit violettrother Farbe löst. Durch Sulfuriren mit Säure von 22 Proc. Anhydridgehalt gelangt man zu Farbstoffen, welche Wolle in saurem Bade violett färben. *Ldt.*

Eug. Lellmann und Rich. Hailer. Ueber einige amidirte Amidinbasen[1]). — Der Zweck der Darstellung dieser Basen war die Prüfung ihrer Monoazokörper auf ihren Farbstoffcharakter als substantive Baumwollfarbstoffe. *p-Nitrobenz-p-toluid*, $NO_2 . C_6H_4 . CONH . C_6H_4CH_3$, wurde dargestellt durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen gleicher Theile Paranitrobenzoësäure und Paratoluidin auf 180 bis 220°, Ausziehen der Schmelze mit säurehaltigem, dann mit ammoniakhaltigem Wasser, Entfernen geringer Mengen rothvioletten Farbstoffes durch wenig Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig. Krystallnadeln, Schmelzp. 203°. Durch Nitriren mit gekühlter Salpetersäure, spec. Gew. 1,45, entsteht daraus das *p-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 171 bis 172°, in Eisessig sehr leicht, leicht löslich in Alkohol. Mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt, in üblicher Weise mit Schwefelammonium auf die freie Amidobase verarbeitet und schliefslich noch durch Ueberführen in das Chlorhydrat und Sulfat gereinigt, gab es das *p-Amidobenzenyltoluylenamidin*,

$$NH_2 . C_6H_4C\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix}C_6H_3 . CH_3,$$

in Form gelblicher Nadeln, Schmelzp. 113 bis 114°. *Sulfat* $C_{14}H_{13}N_3 . H_2SO_4 + H_2O$. — Die Base lieferte substantive Baumwollfarbstoffe. Etwas geringer war die Verwandtschaft zur Faser derjenigen Azofarbstoffe, welche von isomerem *m-Amidobenzenyltoluylenamidin* [nach Schack Schmelzp. 227 bis 229°, Sulfat, $(C_{14}H_{13}N_3)H_2SO_4$, die Verfasser haben beobachtet: Schmelzp. 238°. Sulfat, $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen] derivirten. *p-Nitrobenz-m-xylid*, $NO_2 . C_6H_4 . CONH . C_6H_3(CH_3)_2$, aus Alkohol graue Prismen, Schmelzp. 166°. In Eisessig und Alkohol leicht, schwer löslich in heifsem Wasser. *p-Nitrobenznitro-m-xylid*, $NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . C_6H_2 . NO_2(CH_3)_2$; die Nitrirung wurde in Eisessiglösung mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,45, ausgeführt. Derbe

[1]) Ber. 26, 2759—2763.

Krystalle, Schmelzp. 139 bis 140°; leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. *p-Amidobenzenyl-m-xylylenamidin*,

$$NH_2 . C_6H_4 . C \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N \diagup \end{matrix} C_6H_3(CH_3)_2,$$

Nadeln, Schmelzp. 183°. Sulfat, $C_{15}H_{15}N_3 . H_2SO_4 + 6H_2O$, Nadeln. Verliert das Wasser völlig erst bei 150°. Aus Materialmangel wurden die davon derivirenden Azofarbstoffe nicht untersucht. *v. N.*

A. Stock. Zur Kenntnifs der Auramine[1]). — Während man bisher nach Nietzki für die Auramine eine Ketonimidformel für die zur Erklärung ihrer Natur geeignetste hielt, ist Stock zu Resultaten gelangt, die er besser durch eine andere Formulirung erklärt. Diese stellt unter Anlehnung an die Formulirung des Tetramethyldiamidobenzophenonchlorids nach Nietzki als

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 : NC_6H_4 \diagdown \\ (CH_3)_2 : NC_6H_4 \diagup\!\!\diagup \\ \diagdown Cl \end{matrix} C—Cl$$

die Auramine als Analoge des Hexamethylvioletts dar mit dem Unterschiede, dafs in diesem das Ketonchlorid mit einem Kernwasserstoff des Amins, in jenem mit einem Imidwasserstoff reagirt: $(CH_3)_2NC_6H_4—CCl : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl + HNR_1R_2 = HCl + (CH_3)_2NC_6H_4 . C . (NR_1R_2) : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, resp. für das nicht substituirte Auramin die Gruppe $\geqslant C—NH_2$. Die Bildung der Imidbase durch Einwirkung von Alkalien ist dann durch intermediäre Bildung einer Carbinolbase

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NH \\ \quad \diagdown R \end{matrix}$$

zu erklären, die dann unter Wasserabspaltung die Imidbase =C=NR bildet. Die Einwirkung von Säuren auf die Base führt zunächst zur Aufspaltung der Imidgruppe

$$=C—NR + HCl = =C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NH \\ \quad \diagdown R \end{matrix}$$

und dann erst zum Auramin

$$\begin{matrix} (CH_3)_2NH_4C_6 \diagdown \\ (CH_3)_2NH_4C_6 \diagup\!\!\diagup \\ \diagdown Cl \end{matrix} C—NHR.$$

---

[1]) J. pr. Chem. 47, 401—413.

Diese vollständige Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen erklärt auch viel ungezwungener den Farbstoffcharakter der Auramine. Dafs im Phenylauramin thatsächlich ein Amidwasserstoff vorhanden ist, konnte durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat bewiesen werden. Aus dem in Wasser mit violetter Farbe löslichen Reactionsgemisch wurde durch Rhodankalium und Chlorzink und Aussalzen das Rhodanzinkdoppelsalz ausgeschieden, das getrocknet ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver darstellt. Erwärmen mit Säuren, auch schon mit Wasser, zersetzt den Farbstoff in das Keton, Anilin und Essigsäure. Mit kalten Alkalien entsteht ein bläulich weifser Niederschlag, wahrscheinlich die Carbinolbase, bei schwachem Erwärmen entsteht das gelbrothe Phenylauramin, bei weiterem Erhitzen tritt dieselbe Zersetzung wie durch Säuren auf. Mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt, läfst sich Phenylauramin methyliren. Dasselbe Methylphenylauramin entsteht auch beim Erwärmen von Ketonchlorid mit Methylanilin und Phosphoroxychlorid und Benzol auf dem Wasserbade. Man erhält so ein hellrothes, amorphes Pulver, das in Chloroform, Alkohol und Wasser löslich ist. Es wird ebenso wie das Acetylderivat durch Säuren und Alkalien zersetzt, und zwar in das Keton und Methylanilin. Chlorzink fällt aus den Lösungen das hellrothe Doppelsalz. Die Chloroformlösung des Phenylauramins schlägt durch Einleiten von trockenem Ammoniak von Gelbroth in Braungelb um, indem unter Abspaltung von Methylanilin sich das Auramin selbst bildet. Wässeriges Ammoniak wirkt dagegen unter vollständiger Spaltung wie Alkali; Auramin bildet sich hierbei nur wenig. Dieses Methylphenylauramin ist mit dem von den Höchster Farbwerken dargestellten Auramin aus Dimethylanilin und dem Methylphenylamid der Dimethylamidobenzoësäure identisch. Ein Diphenylauramin wurde auf diesem Wege aus dem Diphenylamid derselben Säure, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid dargestellt. In chemischer Beziehung ist es dem vorigen ganz ähnlich, nur etwas träger. Ein Pentamethylenderivat wurde durch Einwirkung von Piperidin auf das Ketonchlorid erhalten, nur mufs man hier das Ketonchlorid erst isoliren, um es dann mit Piperidin in Chloroformlösung zu vereinigen. Wässeriges Ammoniak wirkt in diesem Falle wie trockenes, also unter Auraminbildung, im Uebrigen ist der Körper den vorher genannten Derivaten analog. Die Farbe der Auramine geht mit der Abnahme der Basicität von Gelb in Roth über; Säurereste führen zu violettblauen Nuancen. *Ldt.*

Benzidingruppe.

Herm. Teichmann. Verfahren zur Herstellung von Benzidinsulfat [1]). — Nach dem von Herm. Teichmann zur Herstellung von *Benzidinsulfat* vorgeschlagenen Verfahren erhitzt man 100 g Nitrobenzol, 80 g Natronlauge vom spec. Gew. 1,4 und 500 ccm Wasser in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade, trägt in diese Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln innerhalb sechs bis acht Stunden etwa 160 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein, läfst die Masse nach dem Erkalten in etwa 1,5 Liter arsenfreie Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 einfliefsen, wobei die Temperatur, eventuell unter Zusatz von Eis, möglichst niedrig gehalten wird, erhitzt danach die Flüssigkeit durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden, filtrirt von ausgeschiedenem Harz ab und versetzt die filtrirte Lösung sofort mit einer gesättigten Glaubersalzlösung, worauf sich beinahe die gesammte Menge des gebildeten Benzidins in Form seines schwefelsauren Salzes abscheidet. Das so gewonnene, mit Wasser ausgewaschene *Benzidinsulfat* stellt nach dem Trocknen ein graublaues Pulver dar, dessen Menge etwa 90 Proc. vom Gewicht des angewendeten Nitrobenzols beträgt. Dasselbe enthält durchschnittlich 2,5 Proc. Asche. Die Menge des gleichzeitig entstehenden Anilins beträgt ca. 5 g. Die Menge des ebenfalls noch entstehenden Diphenylins ist verhältnifsmäfsig gering. *Wt.*

Ernst Erdmann. Bemerkungen zur Darstellung von Benzidin [2]). — Die Reduction des Nitrobenzols wird in einem hohen Thoncylinder ausgeführt, der oben mit seitlichem Tubus versehen und durch einen Deckel verschliefsbar ist. Eine an einem langen Stiel befestigte, durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen dient zum Durchmischen. Der Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden und der Cylinder beschickt mit 2 kg Nitrobenzol, 6 Liter Natronlauge von 40° Bé., 2 Liter Wasser, 1 Liter Alkohol. Es werden allmählich 3,4 kg Zinkstaub eingetragen, die Masse erwärmt sich beim Rühren, nitrobenzolhaltiger Alkohol destillirt ab. Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Reaction beendet. Das Hydrazobenzol wird durch ein feines Sieb isolirt. Bei der Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin durch Kochen mit Salzsäure bildet sich auch Diphenylin, welches beim Ausfällen des Benzidins mit Glaubersalz in Lösung bleibt. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 50 Proc. 1 Liter kochendes Wasser löst 11 g,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 67. — [2]) Daselbst, S. 163—164.

kaltes 0,4 bis 0,5 g. Die quantitative Bestimmung läfst sich durch Titriren mit einer etwa 1 proc. Lösung von salpetrigsaurem Natron ausführen unter Benutzung von Jodkaliumstärkekleisterpapier als Indicator. *L. H.*

Hugo Schiff[1]) berichtete über Polymethylenbasen des Benzidins und seiner Homologen. Er erhielt durch Erhitzen von Benzidin in salzsaurer Lösung mit Formaldehyd und Zersetzen des gebildeten Chlorhydrats mit Ammoniak eine Base, welche nach der Analyse entweder nach der Formel $C_{15}H_{12}N_2O = C_{12}H_{12}N_2 + 3\,CH_2O - 2\,H_2O$ oder nach der Formel $C_{16}H_{14}N_2O = C_{12}H_{12}N_2 + 4\,CH_2O - 3\,H_2O$ constituirt ist. Die Base ist ein gelbes, in Wasser und kaltem Alkohol unlösliches Pulver und krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelblichen Schüppchen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Wird sie mit Wasser gekocht, so entweicht langsam Formaldehyd. Welche der beiden oben erwähnten Formeln der Base zukommt, konnte noch nicht entschieden werden. Nach der ersteren würde sie in Beziehung zum Diamidofluoren, nach der zweiten in Beziehung zum Diamidophenanthren stehen. Beim Erhitzen von Tolidin vom Schmelzpunkt 129° in salzsaurer Lösung mit Formaldehyd und Zersetzen des gebildeten Chlorhydrats mit Sodalösung entsteht eine ebenfalls gelbe Base, welche nach ihrer Analyse entweder nach der Formel $C_{18}H_{18}N_2O = C_{14}H_{16}N_2 + 4\,CH_2O - 3\,H_2O$, oder nach der Formel $C_{17}H_{16}N_2O = C_{14}H_{16}N_2 + 3\,CH_2O - 2\,H_2O$ constituirt ist. *Wt.*

Société L. Durand, Huguenin et Co. Verfahren zur Herstellung von neuen Producten durch Condensation von Benzidin, Tolidin und homologen Basen mit Phenylendiaminen und ihren Homologen. Franz. P. Nr. 220609 vom 16. Mai 1892[2]). — Das durch Condensation von Benzidin mit m-Phenylendiamin erhaltene Product kann aus seinen sauren Lösungen mittelst Alkalien als hell chocoladenbrauner Niederschlag gewonnen werden, welcher im trockenen Zustande bei 47 bis 57° schmilzt, sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und fast gar nicht in Aether löst und dessen Lösungen eine stark grüne Fluorescenz zeigen. Das Sulfat und das Chlorhydrat der Base sind in Wasser löslich. Das gleichartige Product aus Dianisidin und m-Phenylendiamin schmilzt zwischen 80 und 100°, ist in Alkohol leicht, in Benzol unlöslich und zeigt in Lösung ebenfalls eine bemerkenswerthe Fluorescenz. *Sd.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 21. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, 89.

L. Durand, Huguenin et Co. Darstellung einer neuen Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 66 737 [1]). — Formaldehyd verbindet sich beim Zugiefsen von einem Brei von Tolidin, salzsaurem Tolidin und Alkohol bei 90 bis 100° mit 2 Mol. Tolidin zu folgender Verbindung: $H_2C:(NHC_7H_6.C_7H_6NH_2)_2$. Die neue Base beginnt bei 60 bis 65° flüssig zu werden und ist bei 85 bis 90° geschmolzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol, nicht in Aether. Ihre salzsauren und schwefelsauren Salze sind in Wasser leicht löslich. Ihre Diazoverbindung liefert mit Naphtionsäure einen substantiven Farbstoff. *Ldt.*

L. Durand, Huguenin et Co. Darstellung neuer Basen durch Condensation von Benzidin oder Diamidophenoläther mit Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 68920 [2]). — Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 66 737 wird auf die genannten Basen ausgedehnt. Man erhält so aus Benzidin eine hellgrüne, zwischen 84 bis 100° schmelzende Base, aus Dianisidin eine ähnliche, hellgrüne Base vom Schmelzp. 75 bis 90°. Beide sind ziemlich schwer lösliche Körper. Sie finden für substantive Farbstoffe Verwendung. *Ldt.*

Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

E. Knoevenagel. Ueber eine Synthese von Phenolen mittelst Acetessigester [3]). — Die Bromadditionsproducte der durch Einwirkung von Acetessigester auf Aldehyde entstehenden campherartigen Körper [4]) haben die Eigenschaft, beim Stehen in der Kälte oder rascher beim Erwärmen glatt in Phenole überzugehen. So bildet 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen m-Kresol:

```
      CH                        CH
OC ╱  ╲╲ C-CH3           HOC ╱  ╲ C.CH3
   |     |        →         |    |        ;
H2C ╲  ╱ CH2              HC ╲  ╱ CH
      CH2                       CH
```

aus 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen entsteht s-Xylenol. Diese Umsetzungen sprechen sehr für die Ketonnatur der Keto-R-Hexene. *Ldt.*

Gewerkschaft Messel zu Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Abscheidung von hydroxylirten organischen

[1]) Ber. 26, Ref. 341. — [2]) Daselbst, Ref. 657. — [3]) Daselbst, S. 1951—1952. — [4]) Daselbst, S. 1085.

Körpern aus wässerigen Lösungen. D. R.-P. Nr. 68944 vom 12. Juni 1892[1]). — Man rührt die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschufs von Bleisulfatpaste zusammen und fügt allmählich eine verdünnte Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction zu: $C_6H_4(OH)_2 + 2\,NaOH + PbSO_4 = C_6H_4(O_2Pb) + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$. Die Bleiverbindung wird hierauf mit Schwefelsäure zerlegt und das entstandene Bleisulfat immer wieder benutzt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Verseifung von Phenoläthern mittelst Aluminiumchlorid. D. R.-P. Nr. 70718 vom 5. Juni 1892[2]). — Die bisher schwer verseifbaren aromatischen Phenoläther vom Typus des Anisols, Guajacols u. s. w. lassen sich in einfacher Weise verseifen, wenn man sie mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Es entweicht Halogenalkyl und es bilden sich zunächst Aluminiumdoppelverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien Phenole liefern. Die Spaltung kann auch in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wie Xylol u. s. w., ausgeführt werden. *Sd.*

A. Held. Essais de condensation des éthers acétylcyanacétiques avec les phénols[3]). — Die Versuche, Phenole mit Cyanacetessigester zu condensiren, führten nur in einem Falle zu positivem Resultate. Dieselben wurden ausgedehnt auf den Methyl- und Aethylester einerseits und Phenol und Resorcin andererseits. Als Condensationsmittel gelangte concentrirte Schwefelsäure zur Anwendung. Der Methylester reagirt überhaupt nicht, der Aethylester nur mit Resorcin, und hierbei bildet sich das schon von Pechmann und Duisberg[4]) gefundene β-Methylumbelliferon gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3COCH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + NH_3$$

$$+ C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH \\ -O-CO \\ \diagdown C{=}CH \\ \;\; CH_3\end{matrix}$$

Ldt.

M. Nencki und N. Sieber. Die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholztheers und seine desinficirenden Eigenschaften[5]). — In Rufsland kommen hauptsächlich in den Handel

[1]) Ber. 26, Ref. 650. — [2]) Daselbst, Ref. 968. — [3]) Compt. rend. 116, 720—723. — [4]) Ber. 16, 2119. — [5]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33, 1—45; Chem. Centr. 65, I, 223.

der Birkentheer und der aus den verschiedenen Pinusarten bereitete Nadelholztheer. Der Nadelholztheer ist bedeutend billiger als der Birkentheer. Aufserdem wirkt er bedeutend stärker desinficirend und belästigt nicht so durch seinen Geruch wie der Birkentheer. Deshalb geben Verfasser dem Nadelholztheer den Vorzug und empfehlen seine allgemeine Anwendung zu Desinfectionszwecken. — Die Phenole des Nadelholztheers bestehen fast ausschliefslich aus Guajacol und dessen Derivaten. Sicher wurde nachgewiesen Methyl-, Aethyl- und Propylguajacol. Die Theere der Birke, Buche und Esche enthalten stets gröfsere Mengen von Pyrogallolverbindungen und können dadurch vom Nadelholztheer unterschieden werden. — Bei der Destillation des Theers gehen mit den Kohlenwasserstoffen und Guajacolen auch flüchtige Fettsäuren über, die aus mehr als 90 Proc. Essigsäure bestehen, neben Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure u. a. Aus dem Birkentheer wurde eine feste Fettsäure, $C_{19}H_{38}O_2$, isolirt, aber nicht näher untersucht. Dieselbe war nicht im Nadelholztheer zu finden; dagegen kommt im letzteren eine optisch inactive Pimarsäure vor. — Um die ungleichmäfsige Zusammensetzung des Theers, die durch die verschiedenartige Darstellungsweise verursacht wird, und die dadurch hervorgerufene ungleichmäfsige antiseptische Wirkung zu vermeiden, regen Verfasser eine staatliche Controle an. *Mt.*

N. Pharmakowsky. Ueber den Theer aus Espenrinde [1]). — Dieser Theer reagirte stark sauer, enthielt 17 Proc. Phenole und 2 Proc. Paraffine, ferner die niederen Fettsäuren bis zur Valeriansäure, Benzoësäure, einen pyrrolartigen Körper, der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen. *Ld.*

Scheurlen. Ueber „Saprol“ und die „Saprolirung“ der Desinfectionsmittel [2]). — Das „Saprol“, von der chemischen Fabrik Dr. H. Nördlinger in Bockenheim-Frankfurt a. M. in den Handel gebracht, ist eine Auflösung von rund 20 Proc. Mineralöl in 80 Proc. roher 50- bis 60proc. Carbolsäure; es hat ein specifisches Gewicht von 0,98 bis 0,99, es schwimmt daher auf der Oberfläche wässeriger Flüssigkeiten und breitet sich freiwillig auf denselben aus. Der Gehalt des Saprols an Kresolen beträgt 40 bis 45 Proc. Die Auslaugung des Kresols beginnt fast sofort nach dem Aufgiefsen des Saprols und damit auch die Mischung mit den untenstehenden Flüssigkeiten, da die mit Kresol gesättigten oberen Wasserschichten in Folge ihres nunmehr speci-

[1]) Ber. 26, Ref. 96; J. russ. phys.-chem. Ges. 92, I, 423—439. — [2]) Arch. f. Hyg. 18, 35—50.

fisch schwereren Gewichtes untersinken und anderen nicht gesättigten Schichten Platz machen müssen. Bereits nach 24 Stunden ist bei genügender Anwesenheit von Saprol das untenstehende Wasser in eine 0,34 proc., nach vier Tagen in eine 0,43- bis 0,49 proc. Kresollösung umgewandelt. Eine Aenderung in der Reaction der zu desinficirenden Flüssigkeiten durch Zusatz von Ammoniak oder Essigsäure bezw. Oxalsäure hat bezüglich der Menge des aufgelösten Kresols einen wesentlichen Unterschied nicht ergeben. Das Saprol ist ein ausgezeichnetes Desodorisationsmittel, vielleicht das beste bisher bekannte, und übertrifft in dieser Beziehung bei Weitem die Kalkmilch. In Folge der Eigenschaft des Saprols bei den vom Verfasser angewandten Mengen, die unter ihm stehenden Flüssigkeiten in eine $^1/_2$ proc. Kresollösung zu verwandeln, tödtet es Prodigiosus-, Cholera- und Typhusbacillen, also überhaupt die Vegetationsformen der Bacterien in wässerigen Aufschwemmungen und Fäcalien innerhalb 6 bis 24 Stunden. Die Dauersporen (Milzbrand- und Megatheriumsporen) vermag es nicht zu vernichten. Die Menge Saprol, die der zu desinficirenden Flüssigkeit zugesetzt werden soll, um eine sichere Wirkung auszuüben, beträgt 1 : 80. Giefst man zu Wasser, das Tags zuvor mit Saprol übergossen und dadurch in eine 0,34 proc. Kresollösung umgewandelt war, Choleraspirillen, so werden dieselben innerhalb einer Stunde vernichtet. Die wässerige Lösung des Kresols entsteht mit annähernd gleicher Leichtigkeit aus 100 proc. roher Carbolsäure, sowie aus 50- bis 60 proc. oder aus Saprol. Eine Herstellung des Saprols aus 100 proc. Carbolsäure ist daher auch von Fabrikanten mit vollem Recht als unpraktisch aufgegeben worden. Bei der Umwandlung der rohen Carbolsäure, deren Entflammungstemperatur bei 84 bis 86° C. und deren Entzündungstemperatur bei 93 bis 97° C. liegt, in Saprol werden durch den Zusatz von Mineralöl, dessen Entflammungs- und Entzündungstemperatur 150° C. bezw. 171° C. ist, die beiden Punkte der Carbolsäure höher gerückt, die Carbolsäure also schwerer brennbar gemacht. Ein Saprol vom spec. Gew. 0,98 zeigte einen Entflammungspunkt von 90° und eine Entzündungstemperatur von 102° C. Von einer Feuergefährlichkeit kann bei der rohen Carbolsäure, geschweige denn beim Saprol, keine Rede sein. *Rh.*

Arnold Keiler. Saprol, ein neues Desinfectionsmittel[1]). — Nach einer Einleitung, in der verschiedene Desinfectionsmittel hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit besprochen werden, berichtet

---

[1]) Arch. f. Hyg. **18**, 57—79.

Verfasser über die chemische Untersuchung des Saprols, welche in 10 ccm Saprol 2,036 Phenol und Kresol, 5,706 Kohlenwasserstoff und 1,621 Säuren lieferte. Der Vorzug des Saprols nach Angabe der Producenten soll sein, dafs in Folge der Auflösung des Desinficiens in Oel das Desinfectionsmittel, auf Flüssigkeit schwimmend, nur allmählich ausgelaugt werden soll. Versuche des Verfassers bestätigten dies nicht, denn bereits innerhalb 24 Stunden war die in dem Saprol enthaltene Phenolmenge in Lösung gegangen. Die bacteriologische Untersuchung ergab, dafs eine 5 proc. Verdünnung (0,5 Proc. Saprol) im Stande ist, Typhusbacillen in wenigen Minuten zu tödten, während eine halb so schwache Verdünnung innerhalb fünf Minuten Cholerabacillen vernichtet. Die schwimmende Oelschicht des Saprols vermindert bei Desinfectionszwecken von Abfallgruben zwar den Geruch, beseitigt aber zugleich die Wasserverdunstung aus den Gruben; es wird aber lange Zeit vergehen, bis man die Durchdringung und Desinfection einer Grube erwarten kann. *Tr.*

Arthur D. Draer. Untersuchungen über den Desinfectionswerth des Carbolkalkes bei Typhus- und Choleraausleerungen [1]). — Carbolkalk, welcher dadurch hergestellt ist, dafs beim Löschen von frisch gebranntem Kalk mit dem halben Gewicht Wasser ein Quantum rohe Carbolsäure eingerührt wird, hat frisch bereitet beim Zusatz in einer Menge von 2 Proc. zu den dünnflüssigen Ausleerungen eine beträchtliche desinficirende Wirkung, dieselbe geht beim Stehen jedoch sehr bald verloren, besonders, wenn er in offenen Gefäfsen aufbewahrt wird. Ein gröfserer Zusatz von Carbolsäure zum Kalk beeinträchtigt die desinficirende Wirkung weil, wie der Verfasser vermuthet, dieselbe dem dabei gebildeten neutralen carbolsauren Kalk nicht zukommt. Der Carbolkalk ist nach dem Verfasser ein ungeeignetes Desinfectionsmittel. *v. Lb.*

J. Biel. Ueber Carbolschwefelsäuregemische [2]). — Verfasser hat die Löslichkeit der verschiedenen Mischungen aus roher Carbolsäure und Schwefelsäure untersucht. Von einem drei Tage alten Gemisch wurden je 50 ccm mit 450 ccm Wasser in einem graduirten Cylinder durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die unlöslichen harzigen Stoffe hatten sich dann oben oder unten abgesetzt und konnten direct gemessen werden. Zur Bestimmung der gebildeten Kresolsulfosäure wurde eine gewogene Menge des Präparates mit der doppelten Menge mit Wasser angeriebenem Baryumcarbonat gemischt, filtrirt, der Rückstand

[1]) Hyg. Rundsch. 3, 649—650. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 517—520.

gründlich ausgewaschen und dann der an Kresolsulfosäure gebundene Baryt heifs mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese Methode zeigte sich durchaus brauchbar. 233 Thle. Baryumsulfat entsprechen 376 Thln. Kresolsulfosäure. — Das Deutsche Reichsgesundheitsamt empfahl gleiche Gewichtstheile sogen. 100 proc. roher Carbolsäure und concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlen zu mischen und erst nach drei Tagen zu gebrauchen. Dieses „nach Fränkel“ dargestellte Präparat verdient vor allen anderen den Vorzug, da es ein kräftiger wirkendes Agens liefert. Das Laplace'sche Verfahren — mit nachfolgendem Erhitzen — ergiebt eine Mischung mit gröfserem Gehalt an Kresolsulfosäure, die aber nicht so scharf desinficirend wirkt. *Mt.*

Charles A. Kohn. The cause of the red colouration of Phenol [1]). — Da Phenol durch Wasserstoffsuperoxyd in der gleichen Weise gefärbt wird wie durch die Gesammtwirkung von Licht, Luft und Wasser, so lag die Annahme nahe, dafs durch diese Einwirkung im Phenol Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Dafs dies thatsächlich der Fall ist, wurde durch Richardson mittelst der Chromsäure- und Titanprobe nachgewiesen. *Bru.*

De Forcrand. Sur la composition de quelques phénates alcalins hydratés [2]). Sur la constitution des phénates alcalins hydratés [3]). — Da Verfasser die Frage, ob die Lösungen von Aetzalkalien in Alkoholen oder Phenolen wirkliche Salze oder nur molekulare Additionen sind, noch für offen hielt, hat er ihre Beantwortung dahin, dafs wirkliche Salze vorliegen, in folgender Weise herbeigeführt: Er löste festes Aetzkali in Alkohol, desgleichen Phenol, mischte die beiden Lösungen und liefs krystallisiren. Er erhielt so das Kaliumphenolat, $C_6H_5OK + 2H_2O$, in glänzenden Blättchen. Das auf gleichem Wege erhaltene Natriumphenolat enthält 3 Mol. Wasser. Aus wässeriger Lösung erhält man es sogar mit 5 Mol. Wasser. Diese Salze krystallisiren sehr gut. Durch wochenlanges Stehenlassen über Schwefelsäure entwich fast alles Wasser, wobei die Salze in weifses Pulver zerfallen, das noch $^1/_3$ bis $^5/_6$ Mol. Wasser enthält. Es hat demnach wirklich das Salz vorgelegen. In der zweiten Abhandlung führt er auch den thermochemischen Nachweis für die Richtigkeit seiner Auffassung. *Ldt.*

De Forcrand. Sur les phénates alcalins polyphénoliques [4]). — Phenol liefert mit den Metallen nicht in glatter Reaction die

---

[1]) Chem. News 68, 163—164. — [2]) Compt. rend. 116, 192—194. — [3]) Daselbst S. 437—439. — [4]) Daselbst S. 586—588.

Phenolate, vielmehr fallen vor Beendigung der Umsetzung krystallinische Körper aus, welche Phenolat + Phenol enthalten. Da es nicht gelingt, die Phenolate + Krystallphenol aus der Masse abzuscheiden, so ist Verfasser auf thermochemischem Wege der Frage näher getreten und hat ihre Lösung folgendermafsen gefunden: Man stellt Lösungen dar von 1 Metall in 2,3 ... 7,8 Phenol und bestimmt die Lösungswärme der krystallisirten homogenen Masse in Wasser. Man bestimmt ferner die Bildungswärme dieser Masse in Lösung und zieht von beiden die Wärme ab, welche entwickelt wird bei der Vereinigung von Phenolat + 1,2 ... 6,7 Phenol. Giebt es nun eine bestimmte Verbindung Phenolat + *n* Phenol, so mufs sich bei dieser Zahl eine Wärmemenge ergeben, welche auch für $n + 1$, $n + 2$ etc. Phenol constant bleibt, für 1 bis $(n-1)$ Phenol dagegen eine gleichmäfsig wachsende Zahl, von der die Constante das entsprechende Vielfache ist. Sind zwei solche Verbindungen vorhanden mit *n* und 0 Molekülen, so gilt für die Zahlen $< n$ das oben Gesagte, von *n* an werden dieselben nur noch wenig wachsen, bis sie bei 0 die Constante erreichen. Auf diese Weise hat Verf. die Existenz der Verbindungen $C_6H_5OK + 3C_6H_5OH$, $C_6H_5ONa + 3C_6H_5OH$ und $C_6H_5ONa + 6C_6H_5OH$ nachgewiesen. *Ldt.*

F. A. Jassenski. Materialien zur pharmakologischen und therapeutischen Wirkung der Wismuthphenolate[1]). — Die gute Wirkung des salicylsauren Wismuths bei Erkrankungen des Magendarmcanals veranlafste den Verfasser, entsprechende Versuche mit den Verbindungen des Wismuths mit Phenol und dessen Homologen anzustellen. Die Phenolate des Wismuths bilden sich, wenn man zu einer Lösung von Alkaliphenolat salpetersaures Wismuth giebt und zwar stets als basische Phenolate. So wurde aus Phenol $(C_6H_5O)_2BiOH + Bi_2O_3$, aus Tribromphenol $(C_6H_2Br_3O)_2BiOH + Bi_2O_3$, aus m-Kresol $[C_6H_4(CH_3)O]_3Bi + 3Bi_2O_3$, aus β-Naphtol $(C_{10}H_7O)_2Bi + 3Bi_2O_3$ gewonnen. Alle Präparate, mit Ausnahme des Tribromphenolwismuths, wurden pharmakologisch untersucht und ergaben im Magen unter Einflufs der Salzsäure des Magensaftes eine Spaltung in ihre Componenten; Antheile, die den Magen unzersetzt passiren, wurden im Dünndarm zerlegt. Phenol und Kresol werden im Magendarmcanal völlig resorbirt und werden, mit Schwefelsäure resp. Glycuronsäure gepaart, durch den Harn ausgeschieden. Naphtol gelangt nur zum Theil in den Harn, der Rest wird mit dem Koth ausgeschieden. Bei Versuchen am

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 437—438.

Menschen wurde im Harn niemals Wismuth nachgewiesen, bei Versuchen am Hunde geringe Mengen. Alle drei Präparate sind relativ ungiftig. Dosen von 2 g beim Menschen, 10 g beim Hunde können ohne schädliche Nebenwirkung gegeben werden. Die klinischen, mit Phenol- und β-Naphtolwismuth ausgeführten Versuche gaben recht befriedigende Resultate. Bei acutem Magendarmkatarrh trat bei Tagesdosen von 1 bis 3 g Heilung in zwei bis fünf Tagen ein, bei chronischen Katarrhen ist die β-Naphtolverbindung günstiger, auch bei Lebercirrhosis und Magenkrebs waren die Präparate von günstigem Erfolg. *Tr.*

H. U. Stokes. Ueber Amidophosphorsäure [1]). — Ueber Diphenylamidophosphorsäure, Phenylamidophosphorsäure und Phenylphosphorsäure vergleiche S. 368 bis 369. *Bdl.*

F. W. Schlieper. Ueber Halogenentziehung bei substituirten Phenolen [2]). — Um festzustellen, ob die Reaction des bromirten m-Nitrophenols, bei Reduction mittelst Zinnchlorür und Salzsäure sein Halogen abzugeben und in m-Amidophenol überzugehen, auch für die Chlor- und Jodverbindungen gilt, hat Verfasser entsprechende Versuche ausgeführt. *Chlor-m-nitrophenol*, durch Einwirkung von Chlor auf m-Nitrophenol als schlecht krystallisirender Körper vom Schmelzp. 120° erhalten, wurde der Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen. Erhalten wurde *Chlor-m-amidophenol*, ein ebenfalls nicht krystallisirendes Product vom Schmelzp. 85 bis 87°. Der entsprechende Methyläther, das *Chlornitroanisol*, aus Ligroin in gelben Nädelchen oder Säulen vom Schmelzp. 90° erhalten, läſst sich sein Halogen auf diese Weise auch nicht nehmen. *Jod-m-nitrophenol*, aus m-Nitrophenol in Eisessig und abwechselndem Zusatz von Jod und Quecksilberoxyd und Ausfällen mit schwefliger Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol in goldgelben Krystallen vom Schmelzp. 134° erhalten, verliert bei der Reduction sein Halogen fast vollständig; der Methyläther, das *Jodnitroanisol*, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°, führte ebenfalls zum jodfreien Product, dem m-Anisidin. Die Brom- und Chlorderivate des o- und p-Nitrophenols halten ihr Halogen fest. Es wird also nur bei den Monobrom- und Jodderivaten des m-Nitrophenols durch Reduction gleichzeitig das Halogen entfernt. — Versuche, die Stellung des Halogens als zwischen der Hydroxyl- und Nitrogruppe befindlich zu erweisen, führten nur theilweise zu Resultaten. Eliminirt man im Chlor-m-nitroanisol die Nitrogruppe durch Reduciren, Di-

---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 198—200. — [2]) Ber. 26, 2465—2471.

azotiren etc., so gelangt man zum *Chloranisol*, einer Flüssigkeit vom Siedep. 198°. Dafs es das o-Chloranisol ist, konnte durch Nitriren zu dem schon bekannten Nitrochloranisol vom Schmelzp. 93 bis 94° bewiesen werden. Der Nachweis jedoch, dafs das Halogen an Stelle 2 und nicht an Stelle 5 steht, konnte nicht geführt werden, da der indirecte Beweis, vom p-Dichlorbenzol ausgehend, nicht gangbar war, da sich dasselbe nicht in sein Phenol überführen liefs. *Ldt.*

Wassily Salonina. Ueber die Einwirkung von Natrium auf γ-Brompropylphenyläther [1]). — Wassily Salonina behandelte γ-Brompropylphenyläther (Siedep. 211 bis 212° bei 200 mm) mit der theoretischen Menge Natrium und erhielt so geringe Mengen von Hexamethylenglycoldiphenyläther, $(CH_2)_6(OC_6H_5)_2$, laut Analyse und Molekulargewicht, feine lange Nadeln vom Schmelzp. 83°. Derselbe läfst sich in Hexamethylenbromid (Siedep. 247°) und Hexamethylenjodid (Schmelzp. 6 bis 7°) überführen. Funk (Ber. 26, 2570) hat aus γ-Chlorpropylphenyläther offenbar den gleichen Körper erhalten, spricht denselben jedoch als Trimethylenphenyläther, $C_3H_5.OC_6H_5$, an. *Mg.*

Giovanni de Varda. Sopra alcuni eteri del tribromofenolo simmetrico [2]). — Verfasser hat einige Aether des Tribromphenols dargestellt, indem er das Phenol mit Alkohol und Kali und dem entsprechenden Jodalkyl auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmte. Der Allyläther konnte ohne Erwärmung erhalten werden. Die Aether sind geschmacklos, riechen leicht nach Tribromphenol, sind sublimirbar und unlöslich in Wasser. Sie wurden alle aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Der Aethyläther schmilzt bei 72 bis 73°, der Propyläther bei 33 bis 34° und der Allyläther bei 77°. *Ldt.*

Thos. R. Carswell. Ueber die Einwirkung von Jod auf Phenol und verwandte Körper in Gegenwart von freiem Alkali und über eine neue Classe von Verbindungen, welche durch diese Reaction entstehen [3]). — Die Arbeiten von Messinger und Vortmann [4]) über die erwähnte Reaction veranlafsten den Verfasser zu einem eingehenden Studium derselben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in einer Reihe von acht ausführlichen Abhandlungen veröffentlicht. In den Bereich der Untersuchung wurden Phenol, Thymol, Salicylsäure und β-Naphtol gezogen. Die

---

[1]) Ber. 26, 2987—2988. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 493—496. — [3]) Chem. News 68, 87—89, 99—100, 131—132, 153—155, 181—182, 195—196, 214—216, 227—228. — [4]) JB. f. 1889, S. 1394 ff.; f. 1890, S. 2495.

Reaction verläuft nicht unter Bildung von einfachen Jodsubstitutionsderivaten der genannten Körper. Es entstehen meist amorphe, nicht gut charakterisirte Verbindungen, welche sich als Gemische erweisen. Messinger und Vortmann haben in der erwähnten Mittheilung einige Structurformeln der entstehenden Verbindungen, bei denen sie Condensation von Benzolkernen annahmen, unter allem Vorbehalt mitgetheilt. Mit noch viel gröfserer Vorsicht müssen die vom Verfasser nur auf Grund analytischer Bestimmungen aufgestellten Constitutionsformeln aufgenommen werden, bei denen derselbe einen ausgebildeten Sinn für gefällige Symmetrie der Zeichnung entwickelt. *Hr.*

Froehlich. Verfahren zur Herstellung von Jodverbindungen der Phenole, der Oxycarbonsäuren und der Pyrrole [1]). Franz. Pat. Nr. 229962 vom 9. Mai 1893. — Man läfst auf die sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen der Phenole oder aromatischen Oxysäuren Chlorjod im Gemenge mit Salzsäure einwirken, wodurch sich die Jodverbindungen derselben bilden. *Sd.*

H. Köhler. Herstellung von Pikrinsäure [2]). D. R.-P. Nr. 67074. — Im Phenol lassen sich in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure oder anderen Condensationsmitteln drei Wasserstoffatome nach einander durch Sulfo- oder Nitrogruppen ersetzen. 100 Thle. Phenol werden unter Erwärmen auf 80° in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die gekühlte Lösung allmählich 192 Thle. trockener, gepulverter Chilisalpeter eingetragen, wobei man die Temperatur bis 100°, zuletzt bis 140° steigen läfst. Aus dem Reactionsproduct kann dann in üblicher Weise die *Dinitrophenolsulfosäure* isolirt werden. Zur Darstellung von *Nitrophenoldisulfosäure* wird das gleiche Gemisch von Phenol und Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 160 bis 170° erwärmt, darauf 96 Thle. Chilisalpeter eingetragen und schliefslich auf 140° erhitzt. Beide Säuren werden beim weiteren Zuführen von Chilisalpeter und Erwärmen in *Pikrinsäure* übergeführt. *Sd.*

Chemische Fabrik Griesheim. Verfahren, Pikrinsäure in eine dichte und leichter schmelzbare Form zu bringen [3]). D. R.-P. Nr. 69897. — Die mit dem Eingiefsen der geschmolzenen Pikrinsäure in die Umhüllungen oder mit dem Einstampfen in trockenem Zustande verbundene Gefahr bei der Herstellung von Sprengkörpern wird dadurch vermieden, dafs die Pikrinsäure mit 5 bis 10 Proc. Trinitrotoluol in entsprechenden Formen erwärmt wird,

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 326. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 203. — [3]) Ref.: Daselbst, S. 465.

so dafs das Trinitrotoluol schmilzt und die Pikrinsäurekrystalle zusammenkittet. An Stelle von Trinitrotoluol können ähnliche Nitrokörper, welche zwischen 30 und 120° schmelzen, benutzt werden, z. B. Dinitrotoluol, Dinitrophenol, Di- und Trinitrokresol, Trinitrobenzol, Dinitrobenzol, nitrirte Xylole oder Naphtaline etc. *Th.*

R. v. Goedike. Ueber Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen [1]). — Verfasser hat eine Reihe von Pikraten der Phenole und ihrer Derivate dargestellt. Die Ingredienzien wurden in 50 proc. Alkohollösung vermischt, das Phenol immer etwas im Ueberschufs. Die Pikrate sind nicht sehr beständig, da sie bei 100° oder über Schwefelsäure sich zersetzen. Das Pikrat des Phenols bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 53°, das des Kresols orange Nadeln vom Schmelzp. 88°, dasjenige des o-Xylenols solche vom Schmelzp. 82°. Das Pikrat des Brenzcatechins erhält man in Nadeln vom Schmelzp. 122°, das des Guajacols in solchen vom Schmelzp. 86°. Seine Methyl- resp. Aethyläther schmelzen bei 96 resp. 90°. Trioxybenzole gaben keine Pikrate, wohl aber ihre Methyläther, so das Dimethylpyrogallol ein solches vom Schmelzp. 53°, desgleichen das o-Chlorphenol Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82°; das Acetophenonpikrat bildet grünliche, quadratische Krystalle vom Schmelzp. 53°; das Gallacetophenon Nadeln vom Schmelzp. 133°. Hervorragend befähigt zu Pikraten sind die o-Verbindungen. *Ldt.*

W. Stoeder. Ammoniumpikrat [2]). — Verfasser weist darauf hin, dafs Ammoniumpikrat nicht explosiv ist, wahrscheinlich, weil es schon unterhalb seiner Explosionstemperatur dissociirt. *Mt.*

E. Hägele. Berichtigung [3]). — Verfasser berichtigt seine Angaben (Ber. 25, 2754) dahin, dafs der Schmelzpunkt des Benzyliden-p-amidophenols nicht bei 163°, sondern bei 183°, und der des Oxybenzyliden-o-amidophenols nicht bei 175°, sondern bei 185° liegt. *Mt.*

M. Ikuta. Metaamidophenol and its derivatives [4]). — Im Gegensatz zu den bisher für unbeständig gehaltenen Derivaten des Metamidophenols ist das jetzt nach der Methode von A. Leonhardt u. Co. [5]) leicht zugängliche Metamidophenol selbst sehr beständig. Resorcin (10 g) wird mit Salmiak (6 g) und 10 proc. Ammoniak (20 g) zehn Stunden lang im Rohr auf 200° erhitzt.

[1]) Ber. **36**, 3042—3046. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 516; Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**, 51. — [3]) Ber. **26**, 394. — [4]) Amer. Chem. J. **15**, 39—44. — [5]) D. R.-P. Nr. 49060.

Der Rohrinhalt wird stark angesäuert, ausgeäthert, neutralisirt und abermals ausgeäthert, der Auszug dann in Toluol umkrystallisirt, wobei das *Metamidophenol* in farblosen Prismen vom Schmelzp. 122 bis 123° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. Der Körper ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln, in Wasser, Alkalien und Säuren, mit welchen letzteren er sogleich krystallisirende Salze bildet. Seine alkalischen Lösungen sind unbeständig; im trockenen Zustande ist Metamidophenol dagegen sehr beständig. Die Salze sind alle beständig und sehr löslich in Wasser, sie lassen sich theilweise sublimiren. Das Chlor-, Brom- und Jodhydrat bilden farblose Prismen von den resp. Schmelzpunkten 229, 224, 209°, das saure Sulfat rechtwinklige Tafeln vom Schmelzp. 152°. Das Monoacetylderivat, aus den gleichen Mengen Anhydrid und Amidophenol sich spontan bildend, wird in Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149° erhalten. Das Diacetylderivat bildet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Anhydrid auf 150° als weifse Schuppen vom Schmelzp. 101°. Das *Dibenzoylmetamidophenol* erhält man durch Schütteln des Chlorides und des Phenols in alkalischer Lösung. Aus Benzol schiefst es in Prismen an, die bei 153° schmelzen. Es ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali geht es in das *Monobenzoylamidophenol*,

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ N\!\left\langle\begin{array}{l}H\\ C_7H_5CO\end{array}\right.\end{array}\right.$$

über, das aus Toluol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 174° auskrystallisirt. Sein Isomeres konnte nicht erhalten werden. *Ldt.*

Aug. Lumière und A. Seyewetz. Action du sulfite de soude sur les sels d'amidophenols. Nouveau mode d'obtention d'amidophenols à partir de leur sels [1]). — Die Verfasser benutzen zur Reindarstellung von Amidophenolen durch Zersetzung ihrer Salze neutrales Natriumsulfit. Die Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Amidophenol in der Sulfitlösung nur wenig löslich und wenn es ferner nur schwach basisch ist, so dafs es sich nicht mit dem Sulfit umsetzen kann. So erhält man reines p-Amidophenol, wenn man gleiche Moleküle seiner Chlorhydrate und Natriumsulfit (letzteres sehr schwach sauer gegen Phenolphtaleïn reagirend) in wässeriger Lösung mischt. Das *p-Amido-*

[1]) Compt. rend. **116**, 1202—1205.

phenol fällt sofort in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche, erst auf Thon und dann bei 40 bis 50° getrocknet, unverändert weifs bleiben. — Das *Diamidophenol* (1.2.4) ist in Sulfitlösung ziemlich löslich, man kann daher nur mit ganz gesättigter Sulfitlösung arbeiten, trotzdem bleibt es immer noch unbeständig und nur dann weifs, wenn es in einer Atmosphäre von schwefliger Säure aufbewahrt wird. Es schmilzt bei 78 bis 80° unter Zersetzung und ist in Alkalien und Säuren leicht löslich. An der Luft färben sich seine Lösungen rothbraun. Die wässerige Lösung wird durch Alkali dunkelroth, durch Ammoniak blau gefärbt. Mit Oxalsäure bildet es ein weifses, in Wasser unlösliches, beständiges Pulver, wahrscheinlich ein Oxalat. — Das auf gleiche Weise behandelte *Triamidophenol* (1.2.4.6) bildet weifse Blättchen vom Schmelzp. 120 bis 121° unter Schwefligsäureentwickelung; es hat sich demnach ein Sulfit gebildet. Die Base zu isoliren, gelang auf diesem Wege also nicht. *Ldt.*

A. Lumière und A. Seyewetz. Ueber die Salze des Diamidophenols (1.2.4) und des Triamidophenols (1.2.4.6) mit organischen Säuren [1]). — *Diamidophenoloxalat*, $C_6H_3(OH)(NH_2)_2, C_2O_4H_2$, durch Behandeln der Base mit Oxalsäure oder durch Fällung der Lösung des Hydrochlorides mittelst der Lösung eines neutralen oxalsauren Salzes erhalten, bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (1 : 2000), etwas mehr in heifsem Wasser (3:100), schwer in Aether und kaltem Alkohol, etwas leichter in heifsem Alkohol. Alkalische Lösungen des Salzes werden an der Luft durch Sauerstoffabsorption schnell roth, ammoniakalische blau. Die Lösung des Oxalates in schwefligsaurem Natrium ist ein energisches Reductionsmittel und stellt einen werthvollen photographischen Entwickler dar. *Diamidophenylpikrat*, $C_6H_3(OH)(NH_2)_2 . 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, entsteht beim Vermischen der Lösung des Hydrochlorides der Base mit wässeriger Pikrinsäurelösung. Es bildet seideglänzende, citronengelbe Nadeln, welche im feuchten Zustande sehr veränderlich an der Luft sind. Es zersetzt sich gegen 120° unter Entflammung, ist wenig löslich in kaltem Wasser (1:33 bei 15°), löslicher in heifsem, ziemlich löslich in kaltem und noch mehr in heifsem Alkohol, aus welchem Mittel es leicht umkrystallisirt werden kann. Alkalische Lösungen färben sich an der Luft schnell dunkelroth, ammoniakalische tiefgrün. Von den leicht veränderlichen Salzen des *Triamidophenols* gewährt nur das *Pikrat*, $C_6H_2(OH)(NH_2)_3$

[1]) Bull. soc. chim. [3], 9, 595—599.

$.3 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, einiges Interesse. Es bildet seideglänzende, verfilzte, gelbe Krystalle, welche wenig löslich in kaltem Wasser (1:500 bei 15°), löslicher in heifsem, sehr löslich bereits in kaltem Alkohol, auch in Aether und Aceton sind. Im feuchten Zustande färbt sich das Salz allmählich dunkelolive. Es schmilzt bei 96 bis 97°, indem es einen schwarzen Theer giebt, der sich bei 140 bis 150° unter Licht- und Gasentwickelung zersetzt. *Hr.*

H. Hager. Dulcin, ein neuer Süfsstoff[1]). — Der unter dem Namen *Dulcin* in den Handel gebrachte neue Süfsstoff ist nach H. Hager[1]) *p-Phenetolcarbamid*, $CO(-NHC_6H_4OC_2H_5, -NH_2)$. Dasselbe bildet sehr kleine, nadel- und säulenförmige, farblose, in Wasser sehr wenig lösliche Krystalle. Es löst sich bei 15 bis 18° in 700 Thln., bei 8 bis 10° in 800 Thln. Wasser, ferner in 25 Thln. 90 proc., in 80 Thln. 45 proc. Alkohols und in 460 bis 480 Thln. Glycerin. Die wässerige Dulcinlösung ist wochenlang beständig, auch bei Gegenwart von Zucker und Stärkemehl. Mit Dulcin versetzte ungesalzene Fleischbrühe zeigte erst nach zehn Tagen einen schwach auf Sepsis hindeutenden Geruch. Das Dulcin ist kein Antisepticum, wohl aber ein Antizymoticum. Die für den Geschmack ausreichenden Mengen von 0,3 bis 0,6 und 1,0 g pro Tag sind völlig unschädlich; auch nach Genufs von 2 g treten keine bemerkenswerthe lästige Wirkungen auf. Das Dulcin bewirkt meist eine sehr unbedeutende Minderung der Pulsfrequenz. Es ist 200- bis 250 mal süfser als Rohrzucker und im Geschmack angenehmer als das Saccharin. Chinin, Conchinin, Cinchonin, besonders die löslichen Salze dieser Alkaloide lassen sich mit Dulcin ebenso wenig wie mit Saccharin süfs machen, wohl aber die fast unlöslichen Salze derselben, z. B. Chinin- und Conchinintannat. Die Firma J. D. Riedel liefert Dulcintabletten von 0,25 und 0,025 g Gewicht, welche in Wasser sehr leicht zerfallen. Eine Tablette entspricht 5,0 g Zucker. Diese Dulcintabletten sind für Kinder und Diabetiker bestimmt. Hager empfiehlt noch Gemische von 95 Thln. Lävulose und 5 Thln. Dulcin, sowie von 95 Thln. Glycerin und 5 Thln. Dulcin. Thiere nehmen Dulcin ohne Widerstreben, während sie Saccharin verschmähen. *Wt.*

H. Thoms. Ueber Dulcin[2]). — Ammoniak führt das Diphenetolcarbamid unter Abspaltung von Phenetidin in Dulcin über. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösungen des Dulcins erfolgt eine theilweise Zersetzung in Ammoncarbonat und Diphenetol-

---

[1]) Pharm. Post 26, 233. — [2]) Pharm. Centr.-H. 34, 350—352; Ref. nach Chem. Centr. 64, II, 875 (Ref. Muhlert).

carbamid. Wenn man das Ammoncarbonat der Lösung zusetzt, so wird die Zersetzung etwas verzögert. Nach diesen Erfahrungen ist das Di-p-phenetolcarbamid als das stabilere Substitutionsproduct zu bezeichnen. Dulcin ist ein unschädlicher Süſsstoff. *Wr.*

A. Kossel[1]) berichtet über Dulcin, den p-Phenetolharnstoff, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$, des Handels. Dieser Körper, der ca. 200 mal so süſs ist wie Zucker, bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser wenig löslich, in heiſsem Wasser leicht löslich sind. Die nächsten chemischen Verwandten des Dulcins sind nicht süſs. Ersetzt man z. B. die Aethoxylgruppe im Dulcin durch eine Methoxylgruppe, so entsteht ein Homologes des Dulcins, das nur sehr geringe oder gar keine Süſskraft zeigt. Thierversuche ergaben, daſs das Dulcin verhältniſsmäſsig gut vertragen wird, übermäſsige Dosen führten allerdings zu krankhaften Erscheinungen. Im Anschluſs hieran hat Ewald Versuche an Menschen angestellt. Dosen bis zu 1,5 g pro Tag wurden von Patienten ohne unangenehme Nebenwirkungen genommen. Vor Saccharin hat Dulcin den Vorzug, daſs es weniger „künstlich süſs" schmeckt. *Rh.*

Riedel. Verfahren zur Darstellung von Phenetolcarbamid[2]). Franz. Pat. Nr. 225437 vom 5. November 1892. — Man erhitzt ein Gemenge von Di-p-phenetylharnstoff oder von Phenetidinchlorhydrat mit Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumcarbonat des Handels. Oder man erhitzt eine wässerige Lösung von p-Phenetidin (3 Mol.) mit Harnstoff (2 Mol.). Das erhaltene *Phenetolcarbamid* schmeckt intensiv süſs und kommt als Versüſsungsmittel unter dem Namen „*Dulcin*" in den Handel. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-p-phenetylguanidin, sowie seines Benzoylderivates[3]). D. R.-P. Nr. 66550 vom 14. Mai 1892. — Man behandelt Diphenetylthioharnstoff (aus p-Amidophenetol und Schwefelkohlenstoff) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Ammoniak mit frisch gefälltem Blei- oder Quecksilberhydroxyd: $CS(NH.C_6H_4OC_2H_5)_2 + NH_3 + PbO = C(NH)(NHC_6H_4OC_2H_5)_2 + PbS + H_2O$. Das *Di-p-phenetylguanidin* schmilzt bei 122,5°, löst sich in etwa 1000 Thln. heiſsem Wasser und in 2 Thln. Alkohol. Sein Sulfat schmilzt bei 203°, das Golddoppelsalz bei 144 bis 144,5° und das Platindoppelsalz bei 209 bis 210°. Das *Monoacetyldi-p-phenetylguanidin* schmilzt bei 165°, das *Monobenzoyldi-p-phenetylguanidin* bei 184°. *Sd.*

---

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1893, S. 389—391; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 100—101. — [2]) Monit. scientif. [4] 7, II, 148. — [3]) Ber. 26, Ref. 299.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-p-anisylguanidin, sowie seines Benzoylderivates [1]. D. R.-P. Nr. 68706 vom 13. August 1892. — Man läſst auf eine alkoholische Lösung molekularer Mengen von Di-p-anisylthioharnstoff und Ammoniak frisch gefälltes Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd einwirken: $CS(NHC_6H_4OCH_3)_2 + HgO + NH_3 = C{=}NH(NHC_6H_4OCH_3)_2 + HgS + H_2O$. Das *Di-p-anisylguanidin* schmilzt bei 153,5°, schmeckt bitter und löst sich in etwa 2000 Thln. kaltem Wasser. Mit Benzoylchlorid erwärmt, entsteht das *Monobenzoylderivat* $C{:}(NCOC_6H_5)(NHC_6H_4OCH_3)_2$ vom Schmelzp. 180,5°. *Sd.*

Francesco Nicola. Su alcuni derivati della Fenocolla, del Paramidofenetolo et della Anisidina [2]. — *Phenocoll*,

$$C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2NH_2}$$

das aus seinem Chlorhydrat durch Behandeln mit Ammoniak frei gemacht wurde, bildet weiſse Nadeln, die, wenn wasserfrei, bei 99,5°, wasserhaltig unter Zersetzung bei 113° schmelzen. Sein Platinsalz wird in gelben Prismen erhalten. Behandelt man die Base im Oelbade bei 130° mit dem Cyanessigsäureäthyläther, so bildet sich das *Cyanacetylphenocoll*, weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 28°. Durch alkalische Permanganatlösung wird dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur zu *Phenocolloxaminsäure* oxydirt:

$$C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2NHCOCH_2CN} \rightarrow C_6H_4{<}{}^{OC_2H_5}_{NHCOCH_2NHCOCOOH},$$

einem farblosen, bei 202° unter Zersetzung schmelzenden Körper. Seine wässerigen Lösungen werden durch Silbernitrat und Chlorbaryum weiſs gefällt. — Analog führt die Einwirkung des Cyanäthers auf p-Amidophenetol bei 160 bis 170° zum *Cyanacetyl-p-amidophenetol*, einem in Wasser leicht löslichen, bei 180 bis 181° schmelzenden Körper. Daneben wird noch ein zweites in Wasser unlösliches, bei 212° schmelzendes Product erhalten, das ein Diäthoxyphenylmalonamid zu sein scheint. Auch das Cyanacetylamidophenetol läſst sich auf gleiche Weise wie oben zur *Oxaminsäure* oxydiren, die weiſse Krystalle vom Schmelzp. 180° bildet und der analogen Säure des Phenocolls sehr ähnlich ist. — Anisidin führt ebenfalls zu zwei Einwirkungsproducten beim Erhitzen mit dem Cyanessigäther auf 180°, einem in Wasser löslichen Theil, dem *Cyanacetyldianisidin* vom Schmelzp. 136° und einem in Alkohol löslichen, bei 207° schmelzenden Theil, der ebenfalls ein Malonamid zu sein scheint, aber auch nicht genauer untersucht

---

[1]) Ber. 26, Ref. 649. — [2]) Ann. chim. farm. 18, 353—368.

werden konnte. Aufserdem wurde noch ein rother Körper vom Schmelzp. 258° erhalten. Das Cyanacetylanisidin läfst sich ebenso wie die vorher beschriebenen Acetylderivate zur *Oxaminsäure* oxydiren, einem bei 162° unter Zersetzung schmelzenden Körper. Ein Versuch, das Cyanacetyl zu reduciren, führte zu keinem Resultate. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidophenoläthern [1]). D. R.-P. Nr. 69006 vom 12. Oct. 1892. — Man stellt durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Amidophenole zunächst die Benzylidenverbindungen (z. B. *Benzyliden-p-amidophenol*) dar, führt diese nach bekannten Methoden in ihre Aether (z. B. *Benzyliden-p-amidophenoläthyläther*) über und spaltet letztere durch Behandeln mit verdünnten Säuren in Benzaldehyd und Amidophenoläther (z. B. *Phenetidin*). *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen [2]). D. R.-P. Nr. 69596. An die Stelle des im Patent Nr. 48151 angewandten Monoalkylanilins tritt Monoalkyl-o-toluidin. Die auf dem gleichen Wege wie dort erhaltenen Phenole, hier p-Kresole, haben für das Methyl- und Aethylderivat die Schmelzpunkte 108 resp. 87°. *Ldt.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Bisulfitverbindungen des Methylen-p-amidophenols und Methylen-p-amido-o-kresols [3]). D. R.-P: Nr. 68707 vom 19. Aug. 1892. — p-Amidophenol wird in verdünnter alkalischer Lösung mit einer 40proc. Formaldehydlösung versetzt, und durch Kohlensäure oder Natriumcarbonat das gebildete, in Aether, Benzol und Wasser unlösliche, unbeständige *Methylen-p-amidophenol* abgeschieden. Mit 40proc. Alkalibisulfitlösung behandelt, entsteht daraus die beständige und gut krystallisirende *Bisulfitverbindung*, $C_6H_4(OH)N:CH_2.NaHSO_3$, welche, wie die in gleicher Weise erhaltene *Bisulfitverbindung des Methylen-p-amido-o-kresols*, als photographischer Entwickler dienen soll. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Bisulfitverbindungen von Methylenamidophenolen [4]). D. R.-P. Nr. 70541 vom 28. Dec. 1892. — Man condensirt o-Amidophenol, m-Amido-p-kresol und Amido-m-xylenol ($OH:CH_3:CH_3:NH_2 = 1.2:4:6$) mit Formaldehyd in Gegen-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 651. — [2]) Daselbst, Ref. 951. — [3]) Daselbst, Ref. 650. — [4]) Daselbst, Ref. 968.

wart von Alkalilauge und gewinnt aus den entstehenden Verbindungen mittelst Alkalibisulfitlösung die entsprechenden *Bisulfitverbindungen der Methylenamidophenole*, $(R.N:CH_2)HSO_3Na$, welche sich besonders durch ihre reducirende Kraft auszeichnen. Man kann diese Verbindungen auch direct durch Condensation von Amidophenolen mit den oxymethylensulfosauren Salzen (aus Formaldehyd und Bisulfitlösungen gewonnen) herstellen. *Sd.*

Société pour l'industrie chimique in Basel. Herstellung von Condensationsproducten aus p-Amidophenoläthern und aromatischen Oxyaldehyden [1]). Franz. Pat. Nr. 228283 vom 28. Febr. 1893. — p-Amidophenoläther werden in alkoholischer Lösung mit Oxyaldehyden zusammengebracht. Man erhält so aus Phenetidin und Salicylaldehyd einen in hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 90 bis 91° schmelzenden Körper (*o-Oxybenzylidenphenetidin*), welcher in Wasser gar nicht, in verdünnter heifser Natronlauge schwer, in Aether, Benzol und heifsem Alkohol leicht löslich ist. Das entsprechende Derivat aus p-Anisidin bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 80 bis 82°. Man gelangt zu denselben Producten durch Condensation von p-Amidophenol mit Salicylaldehyd und folgende Alkylirung des entstandenen *o-Oxybenzyliden-p-amidophenols* (Schmelzp. 135°). *Sd.*

E. Merck in Darmstadt. Darstellung der Acetyl- bezw. Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Aether [2]). D. R.-P. Nr. 69328 vom 12. Nov. 1892. — Die *acidylirten p-Oxyphenylurethane* oder deren Aether werden erhalten, wenn man die p-Oxyphenylurethane oder ihre Aether mit Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, bezw. mit den entsprechenden Propionylverbindungen behandelt. Sie bilden gut krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche Körper, welche stark antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzen. *Sd.*

Franz Rudolf. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure [3]). — Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure in Chloroform bei 130 bis 140° durch vier bis fünf Stunden entsteht in einer Ausbeute von 75 Proc. der Isocyansäureoxydinitrophenylester, $C_6H_2(NO_2)_2OH.N{=}CO$, in charakteristischen, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmelzpunkt 222 bis 223°, leicht löslich in Aethyl-Methyl-Alkohol, Aceton, Aether, wenig in Benzol und unlöslich in Chloroform. Er

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, 273. — [2]) Ber. 26, Ref. 732. — [3]) J. pr. Chem. 48, 425—446.

giebt mit Wasser Pikraminsäure und Kohlensäure, mit NH_3 den Harnstoff

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\OH\\NH-CO-NH_2\end{cases},$$

der undeutlich bei 220° schmilzt und saure Eigenschaften besitzt. Er ist identisch mit der Uramidodinitrophenylsäure von Griefs (J. pr. Chem. 5, 1). Er liefert, wie diese, mit siedendem Wasser das Isocyanat zurück. Die „Carboxamidophenole" von Griefs sind als Isocyanate aufzufassen. — Anilin wirkt auf das Isocyanat unter Bildung von Oxydinitrophenyl-phenylharnstoff, mikroskopische rothe Nadeln vom Schmelzp. über 200°, ein; mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazinsalz des entsprechenden Phenylsemicarbazids

$$C_6H_2<^{OH-(NO_2)_2N_2H_3-C_6H_5}_{NH-CO-NH-NH-C_6H_5},$$

welches unter Verlust von Phenylhydrazin die freie Säure vom Schmelzp. 202 bis 203 liefert. Oxydinitrophenylurethan wird aus dem Isocyanat durch Kochen mit Alkohol mit oder ohne Hinzufügung von Alkali erhalten (Schmelzp. 153°). Das Urethan besitzt sauren Charakter, wie die Bildung eines K- und Ag-Salzes zeigt. — Das mit Methylalkohol entstehende Methylderivat des Isocyanats ist dem Aethylurethan ganz analog, bildet seideglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 179° und ein schön krystallisirtes, rothes Ammonsalz. Das Oxydinitrophenylisocyanat zeigt also mit dem Phenylisocyanat weitgehende Analogien. *Mg.*

M. Gruber. Ueber die Löslichkeit der Kresole in Wasser und über die Verwendung ihrer wässerigen Lösungen zur Desinfection [1]). — Die Kresole (o- und p-Kresol, „100 proc. rohe Carbolsäure") wurden gewöhnlich durch Zusätze von Schwefelsäure oder Seifen in Lösung gebracht. Ihre Löslichkeit in Wasser wurde bisher wenig beachtet und lagen genauere Untersuchungen über die desinficirende Wirkung der wässerigen Lösungen nicht vor. Verfasser giebt folgende Löslichkeitsverhältnisse in Wasser an: o-Kresol 2,5 Proc., m-Kresol 0,53 Proc., p-Kresol 1,8 Proc., Kresolgemisch aus Toluidin 2,2 Proc., eines solchen aus Theeröl 2,36 bis 2,55 Proc. Er empfiehlt die 1 proc. Lösung als besonders vortheilhaftes Antisepticum in der Chirurgie und giebt ihr den Vorzug vor Solveol, Carbolseifenlösung und Sublimat. *Mt.*

Ed. Hirschsohn. Versuche, die sogenannte rohe Carbolsäure (Kresol) und den Holztheer in Wasser löslich zu machen [2]). —

[1]) Arch. Hyg. 17, 618—625; Chem. Centr. 64, II, 874. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 116—118; 133—135; 148—149.

Die 100 proc. rohe Carbolsäure wurde durch Zusatz von 50 Thln. Colophonium, 6 bis 8 Thln. Natronhydrat und 12 bis 16 Thln. Wasser zu 100 Thln. Carbolsäure löslich gemacht. Die 50 proc. Säure konnte nicht zur Lösung gebracht werden. Birkentheer konnte durch die gleichen Zuthaten gelöst werden. Zum Lösen des Tannentheers bedarf es 10 Thle. Colophonium, 6 bis 7,5 Thle. Natronhydrat und 12 bis 15 Thle. Wasser. Mit Oelsäure — Versuche, zu denen den Verfasser eine ähnliche Arbeit von Engler und Dieckhoff[1]) anregte — läfst sich Kresol und Tannentheer, nicht aber Birkentheer unter ähnlichen Verhältnissen löslich machen. *Ldt.*

Marpmann. Ein neues Rohkresol des Handels in alkalischer Lösung[2]). — Verfasser hat die von der Firma Paulicke in den Handel gebrachten Rohkresole auf ihren antiseptischen und desinficirenden Werth untersucht. 0,1 Proc. Rohkresol in der Gelatine wirkte entwickelungshemmend auf viele pathogene Keime. Die Lebensthätigkeit anderer konnte erst durch 1 proc. Rohkresol gestört werden. Zur Desinfection soll im Allgemeinen schon eine 1 proc. Lösung von Rohkresol ausreichend sein. *Mt.*

O. Michel und E. Grandmougin. Ueber das m-Nitro-o-kresol (Nitro-4-methyl-1-benzenol-2) und Derivate desselben[3]). — Aus dem Nitrotoluidin (Schmelzp. 107°) entsteht neben Nitrokresol das Nitroindazol. Dieselben lassen sich schlecht durch fractionirte Krystallisation trennen. Einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man die verschieden sauren Eigenschaften der beiden Verbindungen benutzt. Nitroindazol ist weniger sauer als Nitrokresol und wird daher beim Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Kohlensäure zuerst gefällt. Ganz reines Nitrokresol erhält man, wenn man zweimal mit Kohlensäure trennt, das Nitrokresol acetylirt, mit Wasserdampf destillirt und verseift. Man erhält so schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°. Acetylnitrokresol, $C_9H_9NO_4$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 74°. Benzoylnitrokresol, $C_{14}H_{11}NO_4$, weifse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 126°. Dibromnitrokresol, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 115°. Acetyldibromnitrokresol, $C_9H_7Br_2NO_4$, aus Alkohol weifse Prismen, Schmelzp. 127°. Orthoazonitrotoluolnitrokresol, $C_{14}H_{12}N_4O_5$, verfilzte Nadeln, Zersetzungspunkt 250 bis 260°; die Acetylverbindung, $C_{16}H_{14}N_4O_6$, aus Eisessig braune Nadeln, Schmelzp. 205°. Paraazonitrotoluolnitrokresol, $C_{14}H_{12}N_4O_5$, aus siedendem Alkohol gelbe,

[1]) Arch. Pharm. 230, 561—589. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 873; Apoth.-Zeitg. 8, 404—405. — [3]) Ber. 26, 2349—2354.



aus Anilin rothe Nadeln, die sich zwischen 260 bis 270° zersetzen. Acetylverbindung, $C_{16}H_{14}N_4O_6$, aus Eisessig flache, gelborange Nadeln vom Schmelzp. 211°. *Bru.*

P. J. Dashiell[1]) beschrieb p-Aethoxyorthotoluolsulfosäure und einige Derivate derselben. Die *p-Aethoxyorthotoluolsulfosäure*, $C_6H_3(-CH_3, -SO_3H, -OC_2H_5)$, wurde von ihm als bräunlichgelbe, krystallinische, hygroskopische Masse erhalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, -OC_2H_5)]_2Ba.4H_2O$, bildet weifse, durchsichtige, anscheinend dem monoklinen System angehörende Blättchen, welche sich ziemlich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem und leichter in siedendem Alkohol lösen. Das *Bleisalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, -OC_2H_5)]_2Pb.3H_2O$, wurde in farblosen, gut ausgebildeten, glänzenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte nur spärlich, in der Wärme leichter löslichen Blättchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, -OC_2H_5)]_2Ca.3H_2O$, stellt glänzende, prismatische, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle dar. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, -OC_2H_5)]_2Mg.5H_2O$, krystallisirt in langen, schmalen, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Tafeln. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, OC_2H_5)]_2Zn.6H_2O$, erscheint in dicken, farblosen, durchsichtigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Tafeln. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -SO_3, -OC_2H_5)]_2Cu.6H_2O$, bildet dicke, glänzende, schwach grüne, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Das *Silbersalz* krystallisirt in schönen, gut ausgebildeten, am Licht sich sehr rasch zersetzenden Prismen. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-CH_3, -SO_3K, -OC_2H_5).H_2O$, wird in weifsen, in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslichen Blättchen erhalten. Das *Natriumsalz* ist in Wasser äufserst leicht löslich, dagegen in Alkohol weniger löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine, glänzende, tafelförmige, farblose Krystalle. Das aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid gewonnene *p-Aethoxyorthotoluolsulfosäurechlorid*, $C_6H_3(-CH_3, -SO_2Cl, -OC_2H_5)$, erscheint als ein hellbraunes, bewegliches Oel mit dem für die Säurechloride charakteristischen Geruch. *Wt.*

W. R. Hodgkinson u. Leonhard Limpach. Ueber einige neue Basen. II. Methoxyamidodimethylbenzol und einige seiner Derivate[2]). — Das *unsymmetrische Xylenol*, ($OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$), wurde durch Diazotirung aus dem m-Xylidin erhalten, welches den Hauptbestandtheil des käuflichen Xylidins ausmacht. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 211,5°

[1]) Amer. Chem. J. 15, 126. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 104—110.

Bei sehr niedriger Temperatur (hervorgebracht durch feste Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe) erstarrt es. Geringe Mengen des erstarrten Productes bringen gröſsere Mengen des flüssigen Xylenols zu theilweiser Krystallisation. Diese Krystalle bilden farblose Nadeln vom Schmelzp. 25 bis 26°. Durch Nitrirung in Eisessiglösung bei Eiskühlung entsteht in fast theoretischer Menge das *Nitro-m-xylenol*, $(OH:NO_2:CH_3:CH_3 = 1:2:4:6)$, lange, hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 72°, dessen *Methyläther*, $C_9H_{11}O_3N$, feine farblose Prismen bildet, welche bei 27° schmelzen und bei 269,5° ohne Zersetzung übergehen. Er liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure das *Methoxyamidodimethylbenzol* als farblose Flüssigkeit vom Siedep. 293,5°. Das Hydrochlorid der Base bildet breite, farblose Tafeln, das Chloroplatinat gelbe, rhombische, luftbeständige Prismen. Das Formylderivat krystallisirt in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 68°, das Acetylderivat schmilzt bei 96°. Die Base liefert durch Diazotirung und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf das *Methoxyhydroxydimethylbenzol*, $[OH:OCH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:5]$, oder den *Xylocatechinmonomethyläther*, ein bei 227 bis 228° siedendes Oel, welches beim Behandeln mit starker Salzsäure bei 160° in das bei 73 bis 74° schmelzende, aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirende *Xylocatechin* übergeht. Dieses giebt mit Eisenchlorid eine grüne, durch Ammoniak in Violett übergehende Färbung. — Aus dem Methoxyamidodimethylbenzol wird mit Acetessigester nach der Methode von Conrad und Limpach als Condensationsproduct das *o-Methoxy-m-ana-dimethyl-γ-hydroxychinaldin*,

```
     CH3O   N
  H3C/ \ / \CH3
     |   |   |      + 2 H2O,
      \ / \ /
    H3C   OH
```

erhalten. Dasselbe bildet aus Wasser lange, rhombische, seideglänzende Nadeln von angenehm bitterem Geschmack, ist schwach alkalisch, nicht flüchtig mit Wasserdampf und bildet mit concentrirter Natronlauge ein schön krystallisirendes Salz. Das Hydrochlorid bildet lange Nadeln. — Bei der Diazotirung des Metaxylidins in eisessigsaurer Lösung wurde als Nebenproduct das *Acetylxylenol*, $[COCH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4]$, erhalten vom Siedep. 315°. Mit Chlorsulfosäure in Chloroformlösung zusammengebracht, liefert das Xylenol die *Xylenolsulfosäure*, deren Baryumsalz mit 1 Mol. H_2O in glänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Xylenolacetat, aus Xylenol mit Acetylchlorid bereitet, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 226 bis 227° siedet, *Monobromxylenol* siedet unter geringer Zersetzung bei 227 bis 230°. *Hr.*

Giuseppe Plancher[1]) wies darauf hin, dafs die Darstellung des p-Bromthymols leicht durch directe Bromirung des Thymols gelingt. Zu dem Ende wird das Thymol (25 g) in Eisessig (50 g) gelöst und in der Kälte durch tropfenweisen Zusatz von Brom (26 g) bromirt, die essigsaure Lösung des Bromirungsproductes unter starkem Rühren in eine concentrirte Ammoniumcarbonatlösung eingegossen und aus dieser Lösung das p-Bromthymol mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Das so gewonnene *p-Bromthymol* krystallisirt aus Benzin vom Siedep. 70 bis 90° in schönen, dicken, bei 55 bis 56° schmelzenden, rhombischen Tafeln. *Wt.*

L. und E. Hoffmann in Leipzig-Lindenau. Verfahren zur Darstellung von Thymacetin. D. R.-P. Nr. 67568 vom 1. November 1891[2]). — *p-Nitrothymoläthyläther* wird zunächst durch Aetherificiren von p-Nitrothymol, oder durch Nitriren von Thymoläthyläther oder dessen p-Sulfosäure hergestellt. Dieser Aether [$C_6H_2 . CH_{3\,[1]} . OC_2H_{5\,[3]} . C_3H_{7\,[4]} . NO_{2\,[6]}$] ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 60 bis 61°. Durch Reduction und Acetylirung erhält man aus demselben das *Thymacetin* (*Acet-p-amidothymoläthyläther*), welches bei 136° schmilzt und in Alkohol leicht, in Aether schwerer und in Wasser kaum löslich ist. Die Aethylgruppe kann auch durch die Methyl- oder Propylgruppe ersetzt werden. Das Thymacetin soll als Nervenheilmittel verwendet werden. *Sd.*

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz in Bettenhausen, Cassel. Verfahren zur Darstellung von Aethoxyamidoacetylcymidin und dessen Salzen. D. R.-P. Nr. 71159 vom 13. April 1892[3]). — Man alkylirt Nitrothymol in der üblichen Weise, reducirt das gebildete *Aethoxynitrocymol*, ($CH_3 : OC_2H_5 : C_3H_7 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$), welches bei 61° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist, zu *Aethoxyamidocymol* (röthlich gefärbtes Oel) und digerirt dieses mit Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid am Rückflufskühler. Das so gewonnene *Aethoxychloracetylcymidin* schmilzt bei 154°, das *Aethoxybromacetylcymidin* bei 145°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 76. — [2]) Ber. 26, Ref. 459. — [3]) Daselbst, Ref. 994.

Druck entsteht aus diesen Verbindungen das bei 104 bis 105° schmelzende, in kaltem Wasser unlösliche *Aethoxyamidoacetylcymidin*, $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)(NHCOCH_2NH_2)$. Die Salze der Base sind in Wasser leicht löslich. *Sd.*

K. Jedlicka. Ueber einige Derivate des p-Tertiärbutylphenols [1]). — Zweck der Untersuchung war besonders die Aufklärung der Constitution des schon bekannten Dinitroderivates des Isobutylphenols. Dieselbe konnte dadurch leicht ermittelt werden, dafs das Phenol beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure glatt in Pikrinsäure übergeht. Da diese Bildung zweifellos auf der Ersetzung des Butylrestes durch die Nitrogruppe beruht, so ist die Constitution des *Dinitroisobutylphenols* daher folgende: $C_6H_2 . C_4H_{9\,[1]}(NO_2)_{2\,[3,5]}OH_{[4]}$. — Der Methyläther des Dinitrobutylphenols, aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt, bildet blafsgelbe Blättchen vom Schmelzp. 101 bis 102°, die in Wasser unlöslich sind; der analog erhaltene Aethyläther schmilzt bei 95 bis 96°. Aus dem Methyläther erhält man durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im Rohre auf 140° das Dinitrobutylanilin, das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *Triamidobutylbenzol* übergeht, farblose Prismen vom Schmelzp. 156 bis 157°, die schwer in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Mit Eisenchlorid giebt es eine braunrothe, mit Platinchlorid eine gelbbraune Fällung. Die Base ist zweisäurig. Mit o-Diketonen, wie Phenanthrenchinon oder Benzil, bildet sie Phenazine. Dieselben entstehen in essigsaurer Lösung aus gleichen Molekülen der Ingredienzien. Das *Phenanthramidobutylphenazin*, $NH_2C_4H_9 . C_6H_2{=}N_2C_2{=}(C_6H_4)_2$, bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 220°. Es ist eine schwache Base, die durch Wasser aus ihren sauren Lösungen ausgefällt wird. Das analog entstehende Phenazin aus Benzil krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°; es ist dem anderen in jeder Hinsicht ähnlich. — Ein *Triacetyltriamidobutylbenzol* entsteht aus dem Triamin und Essigsäureanhydrid. Es hat den Schmelzp. 220°, löst sich in verdünnten Säuren und Alkohol. — Durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff läfst sich das Dinitrobutylanilin zu *Nitrodiamidobutylbenzol*, $C_6H_2C_4H_9NO_2(NH_2)_2$, reduciren, rothe Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°. Es ist eine schwache Base, aus deren salzsaurer Lösung Eisenchlorid einen braunen Körper niederschlägt. Da es ein o Diamin ist, so bildet es analog dem Triamin Phenazine, von denen dasjenige

[1]) J. pr. Chem. 48, 97—112.

aus Phenanthrenchinon gelbe Nadeln vom Schmelzp. 235 bis 236°, dasjenige aus Benzil braune Blättchen vom Schmelzp. 195 bis 196° darstellt. Mit salpetriger Säure bildet das Diamin das *Nitroazimidobutylbenzol*, $C_4H_9 . C_6H_2NO_2<^{NH}_{N}>N$, fleischfarbene Blättchen vom Schmelzp. 205°, die in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Das Azimid löst sich leicht in Alkalien, sein Natronsalz konnte isolirt werden. Mit Acetylchlorid reagirt das Diamin schon in der Kälte heftig unter Bildung des *Nitrobutylphenylenäthenylamidins*, $C_4H_9C_6H_2NO_2<^{NH}_{N}>CCH_3$, gelbbraune Blättchen vom Schmelzp. 258° aus Alkohol. Es ist löslich in Alkohol und Aether und bildet ein krystallinisches salzsaures Salz. Das analoge *Methenylamidin*, ... $<^{NH}_{N}>CH$, wurde durch Kochen der Base mit concentrirter Ameisensäure dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 201°. Mit Benzoylchlorid reagirt die Base nicht unter Bildung einer Benzenylanhydrobase, sondern es entsteht das *Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol*, $C_4H_9C_6H_2NO_2(NHC_7H_5O_2)_2$, vom Schmelzp. 245 bis 246°. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und Säuren. *Ldt.*

H. Kruse und F. Kerkhoff. Ueber Derivate des Carvols [1]). — Durch Reduction von Rechts- und Links*carvol* in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde das *Dihydrocarveol*, $C_{10}H_{17}.OH$, erhalten; dasselbe ist dem *Terpineol* sehr ähnlich und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung *Terpinen.* Durch Oxydation des Dihydrocarveols mit Chromsäure entsteht ein Keton, das Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, welches mit Hydroxylamin Dihydrocarvoxim, $C_{10}H_{16}NOH$, giebt. Zur Darstellung des *Carvoxims* wird eine neue Methode angegeben, welche gute Ausbeute liefert; das Carvacrol liefert beim Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung *Carvacrylamin.* Durch Reduction von Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, mit Natrium entsteht eine Base, das *Dihydrocarvylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, welche auch beim Erhitzen von Carvol mit Ammoniumformiat gebildet wird. Aus dem Dihydrocarvylamin entsteht durch Abspaltung von Ammoniak Terpinen und Cymol. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Dihydrocarvylaminchlorhydrat entsteht Dihydrocarveol und *Dipenten.* Nach diesen ermittelten Thatsachen sind Terpineol und Dihydrocarveol Verbindungen sehr ähnlicher Constitution, sie

---

[1]) Ann. Chem. 275, 110—133.

scheinen sich nur durch die Stellung des Hydroxyls im Molekül zu unterscheiden. Terpineol ist ein tertiärer, Dihydrocarveol ein secundärer Alkohol. Das Dihydrocarvon hat eine Constitution, welche mit der von Kekulé dem Campher gegebenen nahezu übereinstimmt; die beiden Verbindungen sind einander in ihrem Verhalten nicht im geringsten ähnlich. Wenn es noch eines Beweises bedürfte, dafs der Campher nicht als hydrirtes Carvol aufzufassen ist, so kann er durch die Synthese eines Hydrocarvons endgültig geführt werden. *Ld.*

Heinrich Goldschmidt. Zur Kenntnifs des Carvols [1]). — Wallach [2]) hatte nachgewiesen, dafs bei Reduction des Carvoxims mit Natrium und Alkohol Dihydrocarvylamin, $C_{10}H_{19}N$, entsteht und dafs diese Base identisch ist mit der von Leuckart [3]) aus Carvol mittelst Ammoniumformiat erhaltenen. Bei Reduction des γ-Carvoxims in schwach saurer Lösung entsteht jedoch in Uebereinstimmung mit den Angaben von Goldschmidt und Kisser [4]) Carvylamin. Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Oxims mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade, säuert mit Salzsäure an und entfernt die nicht basischen Producte durch Extraction mit Aether. Dann wird stark alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. Unter Zurücklassung einer harzigen Masse destillirte bei 98 bis 99° unter 10 mm Druck eine wasserhelle Flüssigkeit von basischem Geruch, welche an der Luft unter Anziehung von Kohlensäure zu einem Carbonate erstarrte. Die Ausbeute betrug etwa 20 Proc. der berechneten. Die gewonnene Base war ein Gemenge von zwei Isomeren. Ihr unscharf schmelzendes *Benzoylderivat* konnte durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol oder Holzgeist in zwei Bestandtheile getrennt werden. Das schwerer lösliche, bei 168 bis 169° schmelzende *α-Benzoylcarvylamin*, $C_{10}H_{16}N(COC_6H_5)$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Die demselben zu Grunde liegende Base, das *α-Carvylamin*, lieferte den *α-Carvylphenylharnstoff*, $NHC_6H_5 . CO . NHC_{10}H_{15}$, welcher unscharf zwischen 187 und 191° schmolz. Das leichter lösliche *β-Benzoylcarvylamin* schmilzt bei 103°. Das *β-Carvylamin* läfst sich durch die Schwerlöslichkeit seines Nitrates leicht rein erhalten. Der *β-Carvylphenylharnstoff* bildet weifse Nädelchen vom Schmelzp. 138°. Die beiden Carvylamine sind wahrscheinlich geometrisch isomer und stellen die

[1]) Ber. 26, 2084—2087. — [2]) Ber. 24, 3984. — [3]) JB. f. 1887, S. 935. — [4]) JB. f. 1887, S. 1435, 1437.

cis- und die cis-trans-Modification in Bezug auf die Stellung der Amido- und Methylgruppe zur Ringebene dar. Das *Isocarvoxim* (Schmelzp. 143 bis 144°), für welches Goldschmidt und Kisser[1]) die Formel

```
             CH2
        HC /    \ C . C3H7
           ||    ||
    CH3 . C \    / CH
             C:NOH
```

aufgestellt haben, besitzt die Molekularformel $C_{10}H_{15}NO$ und ist optisch inactiv, und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin, Carvacrol und eine isomere, wahrscheinlich secundäre Base, das *Carvolin* vom Schmelzp. 94°. Bei Reduction des Isocarvoxims mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht als Hauptproduct (44 Proc.) *Carvacrylamin*, $C_6H_3\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{C}H_3.\overset{5}{C}_3H_7$, welches identisch mit der nach R. Lloyd[2]) aus Carvacrol und Zinkchloridammoniak erhaltenen Base sich erwies. Das *salzsaure Salz* schmolz bei 207°, der *Carvacrylphenylharnstoff* bei 199 bis 200°, der *Dicarvacrylharnstoff* bei 299°, das *Acetylcarvacrylamin* bei 71°. Neben Carvacrylamin bildet sich bei der Reduction des Isocarvoxims in reichlicher Menge Carvolin. Letzteres ist wahrscheinlich das Product einer Beckmann'schen Umlagerung. *Hr.*

B. Fischer u. B. Grützner. Zur Kenntnifs der homologen Phenole[3]). — Ein Phenol mit einer Fettseitenkette hat Verfasser durch Kochen von Phenol, tertiärem Amylalkohol und Chlorzink am Rückflufskühler bei 180° erhalten. Die Masse wird alkalisch gemacht, ein aromatisch riechendes Oel abgetrieben, der Rückstand angesäuert und der Niederschlag aus Petroläther umkrystallisirt. Das so erhaltene tertiäre *Amylphenol*, $C_6H_4OH.C(CH_3)_2.C_2H_5$, bildet weifse verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 94° und dem Siedep. 265 bis 267°. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und hat angenehmen Thymolgeruch. Sein Natriumsalz wird in schuppenförmigen Krystallen erhalten. Sein Acetat, aus dem Phenol und Acetanhydrid, bildet ein farbloses Oel vom Siedep. 264 bis 266°, das selbst in Kohlensäureäthermischung nicht erstarrt. Es wird durch Alkalien schon in der Kälte verseift. Der Methyläther, das *Amylanisol*, aus dem Phenol, Kali, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei 100° erhalten, bildet ein schwach riechendes Oel vom Siedep. 240 bis 241°. Auch hier wurde durch

---

[1]) JB. f. 1887, S. 1437. — [2]) JB. f. 1887, S. 849 ff. — [3]) Ber. 26, 1646—1649.

Alkalien in der Kälte die Methylgruppe abgespalten. Oxydationsversuche mit Permanganat führten noch nicht zu greifbaren Resultaten. Amylanisol liefs sich mit dem erwähnten Reagens nicht oxydiren. Das bei der Darstellung des Phenols erwähnte Oel ist noch zu untersuchen. *Ldt.*

E. Grimaux. Sur l'essence d'estragon; sa transformation en anéthol [1]). — Da das *Anethol* eine Propylengruppe enthält und da *Anisöl* und *Estragonöl* in ihren Siedepunkten um 16° differiren, so wurde vermuthet, dafs das *Estragol* eine Alkylgruppe enthalte; in diesem Falle müfste sich das letztere durch Einwirkung von Kali in Anethol umwandeln lassen. Dies gelingt in der That, wenn man Estragol mit weingeistiger Kalilauge auf dem Wasserbade 24 Stunden lang erwärmt. Demnach kommen diesen Verbindungen folgende Formeln zu:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\\OCH_3\end{cases}\qquad C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Estragol Anethol.

Der von Eijkmann dargestellte *Methylester* des *Chavicols* ist isomer mit dem Anethol, die Siedepunkte beider sind nur wenig verschieden, vielleicht liegt hier ein Fall von Stereoisomerie vor. *Ld.*

Giovanni Boeris [2]) berichtete über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol. Er erhielt das *Peroxyd des Diisonitrosoanethols*,

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_4-C\text{———}C(CH_3)\\ \qquad\qquad\qquad\ \ \| \qquad\quad\ \|\\ \qquad\qquad\qquad\ \ N\,O-O\,N\end{array},$$

durch Behandeln von Anethol in Eisessiglösung mit einer gesättigten Natriumnitritlösung. Dasselbe krystallisirt in gelben, bei 97° schmelzenden Nadeln, welche in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure rothe, dann rothviolette und schliefslich gelbe Farbe annehmen. Durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser wird es in eine zweite, aus weifsen, bei 97° schmelzenden Nädelchen bestehende Modification übergeführt, welche sich in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure gelb färben. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht es in eine isomere, wahrscheinlich nach der Formel

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_4-C(NOH)-CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\ \ \| \qquad\qquad\quad \|\\ \qquad\qquad\qquad\ \ N\text{————}O\end{array}$$

[1]) Compt. rend. 117, 1089—1092. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 165.

constituirte Verbindung über. Das Peroxyd des Diisonitrosoanethols liefert beim Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 ein in langen, gelben, glänzenden, bei 88 bis 89⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Nitroderivat*,

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_3(NO_2)-C\text{——}C(CH_3)\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ \|\qquad\ \ \|\\ \qquad\qquad\qquad\quad NO-ON\end{array},$$

und beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung ein weifses *Bromderivat*,

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_3BrC\text{——}C(CH_3)\\ \qquad\qquad\qquad\ \ \|\qquad\ \ \|\\ \qquad\qquad\qquad NO-ON\end{array},$$

welches kleine, bei 109 bis 110⁰ schmelzende Nädelchen bildet. Durch Reduction mit Zink und Essigsäure wird das Peroxyd des Diisonitrosoanethols in das *α-Diisonitrosoanethol*,

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_4C\text{————}C(CH_3)\\ \qquad\qquad\quad\ \ \|\qquad\qquad\ \|\\ \qquad\qquad\quad NOH\quad HON\end{array},$$

übergeführt, welches in glänzenden, bei 125⁰ schmelzenden Prismen erscheint und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in die *Diacetylverbindung*, $C_{10}H_{10}N_2O_3(COCH_3)_2$, übergeht. Dieselbe krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 89⁰ und wird durch Alkohol und ebenso unter der Einwirkung von Alkali unter Bildung des *Anhydrids des Diisonitrosoanethols*, $(CH_3O)C_6H_4-\overline{C(=N-O-N=)C}$ (CH_3), zersetzt. Dieses krystallisirt aus Alkohol in weifsen, langen, bei 63⁰ schmelzenden Nadeln, aus Benzol in grofsen, tafelförmigen Krystallen und giebt beim Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 ein *Mononitroderivat*, $(CH_3O)C_6H_4(NO_2)\overline{C(=N-O-N=)C}$ (CH_3), welches glänzende, leicht gelb gefärbte, bei 98 bis 99⁰ schmelzende Täfelchen bildet, und ferner beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung ein kleine weifse Nadeln vom Schmelzp. 73 bis 74⁰ darstellendes *Monobromderivat*, $(CH_3O)C_6H_4Br-\overline{C(=N-O-N=)C}$ (CH_3). Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz verliert das α-Diisonitrosoanethol 2 At. Wasserstoff und verwandelt sich wieder in das Peroxyd vom Schmelzp. 97⁰. Wird das α-Diisonitrosoanethol längere Zeit auf 125⁰ erhitzt, so verwandelt es sich in ein Isomeres, welches als *β-Diisonitrosoanethol* bezeichnet wird und wahrscheinlich nach der Formel

$$\begin{array}{l}(CH_3O)C_6H_4-C\text{——}\ \text{—}C(CH_3)\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \|\qquad\quad\ \|\\ \qquad\qquad\quad HO-N\quad HO-N\end{array}$$

constituirt ist. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt bei 206° und giebt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln vom Schmelzp. 104° krystallisirendes *Diacetat*, $C_{10}H_{10}N_2O_2(COCH_3)_2$. Dasselbe wird aber nicht, wie das Diacetat des α-Diisonitrosoanethols, durch Alkohol bezw. Alkali in ein Anhydrid übergeführt. Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz giebt auch das β-Diisonitrosoanethol wieder das Peroxyd vom Schmelzp. 97°. Das schon oben erwähnte, in kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 109 bis 110° krystallisirende *Peroxyd des Diisonitrosobromanethols*,

$$\begin{array}{l} (CH_3O)C_6H_3Br{-}C\text{———}C(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N{-}O{-}O{-}N \end{array},$$

wird durch Reduction mit Zink und Essigsäure in das *α-Diisonitrosobromanethol*,

$$\begin{array}{l} (CH_3O)C_6H_3Br{-}C\text{—————}C(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N{-}OH \quad OH{-}N \end{array},$$

übergeführt, welches in kleinen, farblosen, glänzenden, bei 143 bis 144° schmelzenden Prismen krystallisirt. Dasselbe wird beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 101 bis 102° ausfallende *Diacetat*, $(CH_3O)C_6H_3BrN_2O_2(COCH_3)_2$, übergeführt, welches durch Kochen mit Alkohol in das *Anhydrid des Diisonitrosobromanethols*, $(CH_3O)C_6H_3Br{-}\underline{C(=N{-}O{-}N=)C}(CH_3)$, übergeht. Dasselbe entsteht auch bei der Reduction des α-Diisonitrosobromanethols mit Zink und Salzsäure, wird, aus Alkohol krystallisirt, in weißsen, concentrisch gruppirten, bei 73 bis 74° schmelzenden Nädelchen erhalten und ist identisch mit der bei der Einwirkung von Brom auf das Anhydrid des α-Diisonitrosoanethols gewonnenen Verbindung. Ebenso wie das α-Diisonitrosoanethol verwandelt sich auch das α-Diisonitrosobromanethol beim längeren Erhitzen auf seine Schmelztemperatur in eine isomere Verbindung, welche als *β-Diisonitrosobromanethol* bezeichnet wird und wahrscheinlich nach der Formel

$$\begin{array}{l} (CH_3O)C_6H_3Br{-}C\text{———}C(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad HO{-}N \quad HO{-}N \end{array}$$

constituirt ist. Dieses β-Diisonitrosobromanethol bildet kleine, weiſse, bei 190° schmelzende Schuppen und geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das in weiſsen, bei 130 bis 131° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Diacetat*, $C_{10}H_9BrN_2O_2(COCH_3)_2$, über. Bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz

liefert sowohl das α-Diisonitrosobromanethol, wie auch das β-Diisonitrosobromanethol wieder das Peroxyd, $C_{10}H_9BrN_2O_3$, vom Schmelzp. 109 bis 110°. *Wt.*

C. Schall. Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole [1]). — Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenolnatrium entsteht $Na-SO_2OC_6H_5$, denn der Körper lagert sich nicht um, und giebt mit Alkylhaloiden Derivate, in denen Alkyl an Schwefel gebunden ist, und nebenher Phenolalkyläther nach der Gleichung: $NaSO_2OS_6H_5 + RJ = NaJ + SO_2 + ROC_6H_5$. Dieser quasi Natriumsulfonsäurephenylester ist löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Acetylchlorid bildet Essigsäurephenylester, während Schwefeldioxyd frei wird. Durch Jodmethyl bei 190° wird der Methansulfonsäurephenylester vom Schmelzp. 61 bis 62° gewonnen, welcher bei 279° siedet, wenig löslich in Wasser ist, sich aber leicht in absolutem Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol löst. Mit Brom entsteht daraus Brommethansulfonsäuretetrabromphenylester vom Schmelzp. 164 bis 165° und Methansulfonsäurepentabromphenylester, der bei 171° schmilzt. Mit Salpetersäure entsteht der Methansulfonsäure-p-nitrophenylester vom Schmelzp. 94 bis 95°, dessen Amidoreductionsproduct bei 89 bis 90° schmilzt, dessen Acetylderivat dagegen erst schmilzt bei 177 bis 178°. Wirkt mehr Salpetersäure ein, so entsteht Methansulfonsäure-o-p-dinitrophenylester, der bei 82 bis 84° schmilzt, dessen Amidoderivat aber bei 103 bis 104° und dessen Diacetylderivat bei 236 bis 237° schmilzt. Dasselbe ist noch mit p-Kresolnatrium und α- und β-Naphtolnatrium durchgeführt. *v. Lb.*

R. Oehler. Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV [2]). D. R.-P. Nr. 70788. — Die Amidophenolsulfosäure III, aus sulfurirter Metanilsäure durch Alkalischmelze erhalten, geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zum gröfsten Theil in ihr Isomeres, die Amidophenolsulfosäure IV über. Ebenso entsteht sie beim Sulfuriren von m-Amidophenol mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. *Ldt.*

J. R. Geigy und Co. Darstellung zweier p-Amidophenoldisulfosäuren [3]). D. R.-P. Nr. 65236. — Dimethylnitrosoanilin liefert mit überschüssigem Bisulfit eine Bisulfitverbindung der Zusammensetzung $(CH_3)_2N.C_6H_4N(SO_3Na)_2$. Dieselbe läfst sich unter Abspaltung von Dimethylamin in zwei isomere Disulfosäuren

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 241—253. — [2]) Ber. 26, Ref. 986. — [3]) Daselbst, Ref. 118—119.

des p-Amidophenols umlagern; die eine, α-Säure, entsteht beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure, die andere, die β-Säure, beim Kochen der Substanz für sich. Das saure Na-Salz der α-Säure erhält man als seideglänzende, verfilzte Nadeln, das β-Salz in kurzen Prismen. Beide sind in verdünnten Alkalien mit blauer Fluorescenz löslich. *Ldt.*

Robert Otto und Julius Troeger. Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse, nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogenannten Bunte'schen Salzes [1]). — Verfasser haben die Versuche von Stenhouse wiederholt und sind bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure nicht, wie Stenhouse angiebt, zur phenylunterschwefligen Säure, sondern zu einer Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids gelangt. Das aus dem Natriumsalz der Disulfonsäure mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte *Chlorid*, $C_{12}H_8S(SO_2Cl)_2$, bildet rhombische Prismen vom Schmelzp. 157°. Die Disulfonsäure erhält man auch aus 1 Mol. Phenylsulfid und 2 Mol. Chlorsulfonsäure. Das hieraus dargestellte Baryumsalz enthält 3 Mol. Wasser, während die mittelst Schwefelsäure erhaltene Disulfonsäure ein Baryumsalz mit nur 1 Mol. Wasser ergab. Das Chlorid aus den verschieden dargestellten Disulfonsäuren erwies sich als identisch. Läfst man 1 Mol. Chlorsulfonsäure auf 1 Mol. Sulfid reagiren, so gelangt man zu einer *Monosulfonsäure* des *Phenylsulfids*, deren *Chlorid* bei 66 bis 68° schmilzt und deren *Amid* bei 129 bis 130° schmilzt. Das sogenannte Bunte'sche Salz entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man eine lauwarm gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat in Wasser mit der erforderlichen Menge Bromäthyl bei 35° anhaltend in einem geschlossenen dickwandigen Gefäfse schüttelt und dann die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet. Mittelst Alkohol läfst sich der Trockensubstanz das gebildete Salz entziehen. *Tr.*

Robert Otto und Julius Troeger [2]) veröffentlichten eine Notiz über die Entstehung von Diphenylsulfonäthyläther und Ditolylsulfonäthyläther bei Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon bezw. Aethylenditolylsulfon. Sie fanden, dafs der nach den Angaben von Otto [3]) beim Zersetzen von Aethylendiphenylsulfon in wässeriger Lösung mit 33 proc. Kalilauge neben sulfinsaurem Salz sich bildende Phenylsulfonäthylalkohol keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von Phenylsulfon-

[1]) Ber. 26, 993—996. — [2]) Daselbst, S. 944. — [3]) JB. f. 1884, S. 1315 ff.

äthylalkohol mit dem bei 69 bis 70° schmelzenden *Diphenylsulfonäthyläther*, $CH_2SO_2C_6H_5CH_2OCH_2CH_2SO_2C_6H_5$, ist. Ebenso konnte aus dem beim Behandeln von Aethylenditolylsulfon mit Kalilauge sich bildenden, bei 54 bis 55° schmelzenden Tolylsulfonäthylalkohol durch fractionirte Krystallisation bei 83 bis 84° schmelzender *Ditolylsulfonäthyläther*, $(C_2H_4SO_2S_7H_7)_2O$, abgeschieden werden. *Wt.*

Angelo Pugliese. Sui processi sintetici negli animali a digiuno [1]). — Untersuchungen über die *synthetischen Processe* im thierischen Organismus im Hungerzustande, bei denen Hunde als Versuchsthiere dienten und der Harn untersucht wurde, ergaben folgende Resultate: 1. Die Ausscheidung der Schwefelsäure im Hungerzustande wird durch die Einfuhr grofser Dosen von Phenol vermehrt. 2. Im Harn hungernder Hunde finden sich immer Aetherschwefelsäuren. 3. Die Synthese zwischen Phenol und Schwefelsäure vollzieht sich bei hungernden Hunden in viel geringerem Grade, als während der Ernährung. 4. Die Einfuhr von Schwefelsäure begünstigt diese Synthese. 5. Die Zellelemente des hungernden Organismus verlieren zum Theil die Fähigkeit, diese Synthese herbeizuführen. *Ld.*

Naphtol, Anthranol.

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol und α-Naphtolsulfosäure aus den correspondirenden Amidoderivaten [2]). Franz. Pat. Nr. 223550 vom 8. August 1892. — Man erhitzt α-Naphtylamin mit Wasser im Autoclaven auf 200°, oder dessen Chlorhydrat mit Wasser auf 170 bis 200°, wobei unter Ersatz der Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe *α-Naphtol* sich bildet. In gleicher Weise kann man die Naphtylaminsulfosäuren durch Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° in *α-Naphtolsulfosäuren* überführen. *Sd.*

Aymonier. Mittel zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol [3]). — Eine Lösung von 1 g Kaliumbichromat in 100 g Wasser und 1 g Salpetersäure erzeugt in einer wässerigen oder verdünnt alkoholischen Lösung von *α-Naphtol* einen schwarzen Niederschlag. Bei Anwesenheit aber von *β-Naphtol*, Salol, Benzonaphtol, Naphtalin, Thymol etc. tritt diese Reaction nicht ein. *Wt.*

---

1) Ann. chim. farm. 17, 281—296 und 361—378. — 2) Monit. scientif. [4] 7, 150. — 3) Chemikerzeit. 17, 295 (Repertor.).

G. Wyrouboff. Krystallform der beiden Naphtole [1]. α-Naphtol, mit Campher zusammen aus Alkohol krystallisirt, ist rhombisch in langen, gelblichen Prismen erhalten, β-Naphtol ebenso.
v. Lb.

J. Sachs. Ueber Substitutionsproducte des Naphtyläthers [2]. — J. Sachs beschrieb einige von ihm dargestellte Substitutionsproducte des α- und β-Naphtyläthers, $(C_{10}H_7)_2O$. Das durch Erhitzen von β-Dinaphtyloxyd (1 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (4 bis 5 Thle.) gewonnene *Dichlor-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}Cl_2O$, krystallisirt aus Benzol in schönen, wasserhellen, farblosen, bei 128° schmelzenden, in Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslichen Prismen. Das durch Behandeln von β-Dinaphtyloxyd in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom erhaltene *Dibrom-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}Br_2O$, bildet, aus Benzol krystallisirt, derbe, durchsichtige, Krystallbenzol enthaltende, bei 89° schmelzende, an der Luft langsam verwitternde Prismen. Die benzolfreie Substanz schmilzt bei 132°. *Dinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$, durch Behandeln von β-Dinaphtyloxyd (1 Thl.) in Eisessiglösung (12 Thle.) bei 80 bis 90° mit Salpetersäure (8 Thle.) vom spec. Gew. 1,45 dargestellt, erscheint in gelben, undeutlichen, bei 145° schmelzenden, in Aceton leicht, in Eisessig schwer löslichen Nadeln. Durch Eintragen von β-Dinaphtyloxyd (1 Thl.) unter Abkühlung in rauchende Salpetersäure (12 Thle.) vom spec. Gew. 1,52 wird *Hexanitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_8(NO_2)_6O$, als gelber, krystallinischer, bei 270° sich zersetzender, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Essigäther leicht löslicher Körper erhalten. Das in analoger Weise, wie das Dinitro-β-dinaphtyloxyd aus dem β-Dinaphtyloxyd, aus dem Dibrom-β-dinaphtyloxyd gewonnene *Dibromdinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O$, bildet, aus Eisessig krystallisirt, gelbe, undeutliche, bei 87° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Prismen. Das auf dieselbe Weise aus dem Dichlor-β-dinaphtyloxyd dargestellte *Dichlordinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$, wird als orangegelbe, krystallinische, bei 76° schmelzende, in Eisessig und Alkohol lösliche Verbindung erhalten. Das endlich durch Bromiren von α-Dinaphtyloxyd gewonnene *Dibrom-α-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}Br_2O$, krystallisirt aus Benzol in schönen, wasserhellen, im Gegensatz zur β-Verbindung kein Krystallbenzol enthaltenden, bei 158° schmelzenden, in kaltem Benzol und heifsem Eisessig löslichen Krystallen.
Wt.

---

[1] Zeitschr. Kryst. 21, 266—267. — [2] Ber. 26, 252—254.

Cassella u. Co. Darstellung von ϑ-Amidonaphtol aus ϑ-Amidonaphtalinsulfosäure [1]). D. R.-P. Nr. 69458. — Die Sulfosäure spaltet in der Natronschmelze bei 240 bis 260° die Sulfogruppe ab und man erhält α_1-β_4-Amidonaphtol. Es krystallisirt aus Wasser in flachen Prismen vom Schmelzp. 206°. Die Salzlösungen fluoresciren violett. *Ldt.*

P. Jacobson und J. Klein [2]) berichteten über die *Oxydationsproducte einiger aromatischer Sulfurethane.* Sie fanden, dafs die Reduction des schon früher [3]) beschriebenen Phenylsulfurethansulfürs zum Sulfurethan äufserst glatt beim Behandeln desselben in warmer, alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff vor sich geht. Durch Behandeln mit Salzsäuregas wird das Phenylsulfurethansulfür in Benzollösung unter Entweichen von Chloräthyl in Phenylcyanat, Schwefel und Phenylsulfurethan gespalten. Das β-Naphtylsulfurethan, durch Umwandlung von β-Naphtylamin nach dem Verfahren von Billeter und Steiner [4]) in sein Senföl und 36 stündiges Kochen desselben mit der 20 fachen Menge absoluten Alkohols dargestellt, wird durch Kaliumferricyanidlösung in alkalischer Lösung zu dem *Aethyläther eines Carbamidothionaphtols*, $C_{10}H_6(-N=, -S-)COC_2H_5$, oxydirt, welcher tafelförmige, gelbliche, bei 78 bis 79° schmelzende, in Benzol sehr leicht, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Ligroin schwer lösliche Kryställchen bildet. Derselbe wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert, dagegen durch concentrirte Salzsäure zu *Carbamidothionaphtol*, $C_{10}H_6(-N=, -S-)COH$, verseift, welches in weifsen, bei 235 bis 236° schmelzenden, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin sehr schwer, in kaltem Benzol schwer, in heifsem Benzol leicht löslichen Nädelchen krystallisirt und durch Erhitzen mit Kalihydrat und Alkohol auf 180° in *Diamidodinaphtyldisulfid* übergeführt wird, dessen *Chlorhydrat* dunkelgelbe, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nädelchen darstellt. Das ferner untersuchte p-Nitrophenylsulfurethan wurde nach den Angaben von A. Kwaysser [5]) dargestellt. Das dabei als Zwischenproduct gewonnene *p-Nitrophenylsenföl*, $(NO_2)C_6H_4NCS$, krystallisirt aus Eisessig in feinen, lichtgelben, bei 112 bis 113° schmelzenden, in Benzol, Aether und heifsem Eisessig leicht löslichen Nadeln. Das *p-Nitrophenylsulfurethan*, $(NO_2)C_6H_4NC$

[1]) Ber. 26, Ref. 848. — [2]) Daselbst, S. 2363; siehe auch JB. f. 1886, S. 1220 ff.; f. 1887, S. 1295 ff.; f. 1888, S. 1485 ff.; f. 1889, S. 1366 ff. — [3]) JB. f. 1886, S. 1220 ff. — [4]) JB. f. 1887, S. 650 ff. — [5]) Inaug.-Diss.: Substitutionsproducte des Carbamidothiophenols und Phenylendiazosulfids, Heidelberg 1892, S. 30.

(–SH, –OC_2H_5), wurde in fast farblosen, bei 177 bis 178° schmelzenden, in heifsem Benzol, Aether und Eisessig leicht, in Ligroin nur spurenweise löslichen Nadeln erhalten, welche sich auch in Natronlauge leicht lösen und durch Kohlensäure aus der Lösung wieder ausgefällt werden. Die Oxydation des p-Nitrophenylsulfurethans wurde in der Weise vollzogen, dafs dasselbe (4 g) fein zerrieben, mit Alkohol befeuchtet in 25 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 gelöst, die Lösung mit Wasser auf 137 ccm verdünnt und in 183 ccm einer 20proc. Kaliumferricyanidlösung eingegossen wurde. Es entsteht dabei in fast farblosen, seideglänzenden, bei 132° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslichen Nadeln krystallisirendes *p-Nitrophenylurethan*, $(NO_2)C_6H_4NHCOOC_2H_5$. Schliefslich wurde noch die Oxydation des p-Bromphenylsulfurethans untersucht. p-Bromphenylsenföl, durch Einwirkung von Thiophosgen auf p-Bromanilin gewonnen, wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol in das bei 108° schmelzende p-Bromphenylsulfurethan, $BrC_6H_4NC(-SH, -OC_2H_5)$, übergeführt und dasselbe (25 g) mit etwas Alkohol angefeuchtet in 150 ccm Natronlauge gelöst, und die auf ca. 750 ccm verdünnte Lösung in 295 ccm einer 20proc. rothen Blutlaugensalzlösung eingetragen. Als Oxydationsproduct entstand *p-Bromphenylsulfurethansulfür*, $BrC_6H_4-N{=}C(-S, -OC_2H_5)(C_2H_5O-, S-)C{=}N-C_6H_4Br$, in farblosen, bei 86 bis 87° schmelzenden Nädelchen. Dasselbe wird durch alkoholisches Kali in Bromphenylsulfurethan zurückverwandelt. Beim Behandeln desselben in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas erhält man salzsaures p-Bromanilin, dagegen beim Behandeln desselben in Benzollösung mit Salzsäuregas einen in sehr schönen, farblosen, glänzenden, bei 62 bis 64° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher den stechenden Geruch des p-Bromphenylcyanats besitzt, dessen Schmelzpunkt aber mit dem des p-Bromphenylcyanats nicht übereinstimmt. Von den hier untersuchten Sulfurethanen zeigt also nur das p-Nitrophenylsulfurethan die Eigenthümlichkeit, das Schwefelatom gegen Sauerstoff auszutauschen. *Wt.*

F. Krafft und W. Forster[1]) berichteten über die *Umwandlung von Diphenylsulfon in Diphenylsulfid und Diphenylselenid.* Sie fanden, dafs beim Erhitzen von Sulfobenzid (1 Mol.) mit Schwefel (1 At.) unter gewöhnlichem Druck nach der Gleichung $C_6H_5SO_2C_6H_5 + S = C_6H_5SC_6H_5 + SO_2$ *Diphenylsulfid* gebildet

[1]) Ber. 26, 2813.

wird, welches als farbloses, lauchartig riechendes, bei 157 bis 158° unter 16,5 mm Druck siedendes Oel erhalten wurde. Daneben bildet sich noch Phenyldisulfid in geringer Menge, welches aber seine Entstehung wohl nur der Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid verdankt. Beim Erhitzen von β-β-Dinaphtylsulfon (10 Thle.) mit Schwefel (1 Thl.) entstand in analoger Weise in weifsen, silberglänzenden, bei 151° schmelzenden Blättern krystallisirendes *β-β-Dinaphtylsulfid* [1]). Auch das Di-p-tolylsulfon mittelst Schwefel in das entsprechende Sulfid überzuführen, gelang nicht wegen der Unbeständigkeit dieses Sulfons, ebenso auch nicht die Umwandlung des Sulfons m-$C_6H_5SO_2C_6H_4SO_2C_6H_5$ in sein Sulfid. Die Reduction des Sulfons anstatt mit Schwefel mit Phosphor zu bewirken, gelingt ebenfalls nicht. Dagegen erhält man beim Erhitzen von Diphenylsulfon (1 Mol.) mit rothem, durch schweflige Säure gefälltem Selen (1 At.) *Diphenylselenid*, $(C_6H_5)_2Se$, welches ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes, nur schwachen Geruch besitzendes, in Wasser so gut wie gar nicht lösliches, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbares Oel darstellt. Dasselbe siedet unter 16,5 mm Druck bei 167° und unter gewöhnlichem Druck bei 301 bis 302°, während Phenylsulfid unter 16,5 mm Druck bei 157 bis 158° und unter gewöhnlichem Druck bei 292,5° siedet. Während Phenylsulfid beim Behandeln mit Brom in farblosen, perlmutterglänzenden, bei 109,5° schmelzenden Blättchen krystallisirendes Dibromphenylsulfid, $(C_6H_4Br)_2S$, liefert, wird Phenylselenid in alkoholischer oder ätherischer Lösung beim Behandeln mit Brom in *Phenylselenidbromid*, $(C_6H_5)_2SBr_2$, übergeführt, welches orangerothe, unter Zersetzung gegen 140° schmelzende, mikroskopische, vierseitige Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen darstellt, und beim Kochen mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien unter Bildung von *Phenylselenoxyd*, $(C_6H_5)_2SeO$, zersetzt wird. Dasselbe bildet farblose, compacte, bei 113 bis 114° schmelzende Kryställchen von anscheinend rhomboëdrischem Habitus und zerfällt beim Erhitzen im Proberohr über directer Flamme unter Verpuffung, langsamer beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre auf 230 bis 240° und auch bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in Phenylselenid und Sauerstoff. Beim Behandeln mit Salzsäure im Ueberschufs verwandelt sich das Phenylselenoxyd in *Diphenylselenidchlorid*, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, welches in schönen, glänzenden, bei 179 bis 180°

[1]) JB. f. 1889, S. 1430 ff.

schmelzenden Prismen krystallisirt. Schliefslich fanden die Verfasser noch, dafs das Diphenylsulfon beim Erhitzen mit Natrium nach der Gleichung $2C_6H_5SO_2C_6H_5 + 2Na = 2C_6H_5SO_2Na + (C_6H_5)(C_6H_5)$ in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl gespalten wird. *Wt.*

M. Schiller-Wechsler in New-York. Verfahren zur Darstellung von Thiodinaphtyloxyd[1]). D. R.-P. Nr. 64816 vom 26. November 1891. — Thio-β-naphtol[2]) geht, in alkalischer Lösung oxydirt (mit Ferricyankalium, Halogenen u. s. w.), in *Thiodinaphtyloxyd* über, welches ein orangefarbiger, geruchloser, in Wasser und kalter Natronlauge unlöslicher Körper ist. Das Thiodinaphtyloxyd löst sich nur schwer in Eisessig, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Methyl- und Amylalkohol. *Sd.*

Kalle u. Co. Darstellung von 1-3-α-Naphtolsulfosäure[3]). D. R.-P. Nr. 64979. — Erhitzt man die 1-3-8-α-Naphtylamin-ε-disulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren im Autoclaven oder mit 75 Proc. Schwefelsäure am Rückflufskühler, so spaltet sie eine Sulfogruppe ab und tauscht die Amidogruppe gegen eine Hydroxylgruppe aus, so dafs man zur (1-3) α-Naphtolsulfosäure gelangt. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids aus der im Patente Nr. 38281 beschriebenen Naphtalintrisulfosäure[4]). D. R.-P. Nr. 69518. — Die genannte Säure resp. die Naphtosultondisulfosäure wird durch Digeriren mit 20proc. Ammoniak bei Zimmertemperatur in das Ammoniaksalz des Naphtoltrisulfosäuremonoamids übergeführt, welches durch Alkohol als gelbes Pulver aus der Lösung gefällt wird. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien wird die Säure wieder hergestellt. *Ldt.*

Kern und Sandoz. Herstellung einer Mischung von β-Naphtylamin- und β-Naphtolsulfosäure[5]). D. R.-P. Nr. 64859. — Bei der Darstellung von β-Naphtylamin entsteht β-Dinaphtylamin. Behandelt man dasselbe mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich ein Gemenge von Disulfosäuren dieses Körpers und beim Erhitzen unter Druck auf 140 bis 160° spalten sich diese Säuren in Monosulfosäuren des β-Naphtylamins und des β-Naphtols und in β-Naphtol selbst. Letzteres erstarrt beim Erkalten auf

[1]) Ber. 26, Ref. 30. — [2]) JB. f. 1888, S. 1500. — [3]) Ber. 26, Ref. 31. — [4]) Daselbst, S. 848. — [5]) Daselbst, Ref. 30.



dem Grunde, den überstehenden Brei filtrirt man, wobei die Naphtylaminsulfosäure zurückbleibt, während das Filtrat die β-Naphtolsulfosäure enthält. *Ldt.*

Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe. Zur Kenntnifs der Amidonaphtolsulfosäuren [1]). — Verfasser sind durch ihre Untersuchungen zu dem Schlusse gekommen, dafs nur Derivate des α-Naphtols, die die Amidogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl haben, fähig sind, violettschwarze Farbstoffe zu bilden; dagegen geben diejenigen, die die Amidogruppe in Parastellung zum Hydroxyl haben, mehr oder weniger blaue Farbstoffe, von denen die meisten auf Wolle schlecht ziehen. Die meisten der vom Verfasser untersuchten Derivate des β-Naphtols, die alle die Amidogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthielten, gaben wahre, auf Wolle im sauren Bade gut ziehende Farbstoffe von rothvioletter Färbung. Neu hergestellt sind folgende Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren: 1. 1-2-4- oder 1-2-5-Amidonaphtolsulfosäure aus 1-2-Amidonaphtol durch directe Sulfurirung. 2. 1-4-3-Amidonaphtolsulfosäure wird entweder erhalten aus dem Nitrosoderivat der 1-3-α-Naphtolsulfosäure oder aus dem Azofarbstoff dieser Säure mit Diazobenzolchlorid durch Reduction. Dieselbe giebt bei der Oxydation wenig grünlichbraunen Farbstoff. 3. 1-2-4-6-Amidonaphtoldisulfosäure. 1-4-6-α-Naphtylamindisulfosäure wurde auf dem Diazowege in Naphtoldisulfosäure übergeführt, diese mit Diazobenzolchlorid combinirt, durch Reduction der Azoverbindung entsteht die bezeichnete Disulfosäure. Bei der Oxydation liefert sie einen violetten Farbstoff. 4. 1-2-4-7-Amidonaphtoldisulfosäure. Dieselbe wurde auf die gleiche Weise aus 1-4-7-α-Naphtylamindisulfosäure hergestellt. Sie liefert wenig, auf Wolle schlecht ziehenden Farbstoff von schmutzigrother Nüance. 5. 1-2-4-8-Amidonaphtoldisulfosäure entsteht aus dem Azofarbstoff der 5-1-4-8-α-Naphtoldisulfosäure, färbt Wolle grünlichschwarz. *Bru.*

L. Cassella und Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer β-Naptylamin- und β-Naphtoldisulfosäure (C) [2]). D. R.-P. Nr. 65 997. — Behandelt man 1-5-Naphtalindisulfosäure mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 40° Bé. bei etwa 0°, so entsteht neben der 1-4-8-α-Nitronaphtalindisulfosäure eine *β-Nitronaphtalindisulfosäure* ($NO_2 : SOH_3 : SO_3H = 2:4:8$), deren Natronsalz in Wasser schwer löslich ist. Durch Reduction erhält man aus derselben eine *β-Naphtylamin-*

[1]) Ber. 26, 1279—1285. — [2]) Daselbst, Ref. 259.

disulfosäure, deren Diazoverbindung schwer löslich ist, und welche sich mit Diazoverbindungen nicht combiniren läſst. Erhitzt man ihre Diazoverbindung mit Wasser, so entsteht glatt die 2-4-8-*β-Naphtoldisulfosäure*, welche mit Diazosalzen besonders reine und echte Farbstoffe bildet. *Sd.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung der α_1-Naphtylamin- und α_1-Naphtol-α_3-α_4-disulfosäure und der entsprechenden Perisultonsulfosäure [1]). D. R.-P. Nr. 70857. — Die Naphtalindisulfosäure des Patents Nr. 70296 liefert beim Nitriren und Reduciren α_1-Naphtylamin-α_3-α_4-disulfosäure, deren Diazoverbindung beim Erwärmen mit angesäuertem Wasser eine Naphtosultonsulfosäure liefert, welche beim Erwärmen mit Alkali die α_1-Naphtol-α_2-α_4-disulfosäure, in der Natronschmelze aber die α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bildet. Das saure Natronsalz der ersteren Säure bildet farblose, schwer lösliche Nadeln, die sich in verdünntem Alkali mit intensiv grüngelber Farbe lösen. *Ldt.*

Dahl u. Co. Darstellung von β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure [2]). D. R.-P. Nr. 70285. — Geschieht durch Erhitzen der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents Nr. 57114 mit 20proc. Ammoniak auf 140 bis 180°. Die Säure ist in Wasser schwer, ihre Salze leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag. *Ldt.*

Cassella u. Co. Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure aus der Diamido-α-naphtalindisulfosäure [3]). D. R.-P. Nr. 67062. — Die nach Patent Nr. 61174 aus der β_1-β_4-Naphtalindisulfosäure dargestellte Diamidonaphtalindisulfosäure läſst sich durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 110 bis 120° oder mit 40proc. Natronlauge auf 200 bis 210° in eine Amidonaphtoldisulfosäure (Disulfosäure H) verwandeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heiſsem, ebenso wie ihre neutralen Salze, leicht löslich ist. Sie bildet eine Diazoverbindung, die in Form heller Nadeln erhalten wird. Mit Diazokörpern liefert sie Azofarben. *Ldt.*

Cassella u. Co. Darstellung von α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure [4]). D. R.-P. Nr. 69963. — Die α_1-α_4-Diamidonaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure wird durch salpetrige Säure in eine Azimidoverbindung verwandelt, die aus sauren Lösungen in schwach rothen Nadeln auskrystallisirt. Durch Erhitzen auf 170° mit

[1]) Ber. 26, Ref. 996. — [2]) Daselbst, Ref. 954. — [3]) Daselbst, Ref. 460. — [4]) Daselbst, Ref. 929.

verdünnter Schwefelsäure entsteht daraus die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure. *Ldt.*

Cassella u. Co. Umwandlung der α_1-α_4-Diamidonaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure in die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure [1]). D. R.-P. Nr. 70031. — Geschieht durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnten Mineralsäuren oder Natronlauge. *Ldt.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung von α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure [2]). D. R.-P. Nr. 69722. — Die nach Patent Nr. 38281 entstehende α_1-β_2-β_3-α_4-Naphtylamintrisulfosäure liefert mittelst der Natronschmelze bei 180 bis 190° oder beim Erhitzen mit 40proc. Natronlauge unter Druck auf 210° glatt die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure. Das saure Natronsalz krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen mit 5 Proc. Natronlauge unter Druck werden die Amidogruppen abgespalten und es entsteht die Dioxynaphtalindisulfosäure. *Ldt.*

Eug. Bamberger und Felix Hoffmann [3]) berichteten über das *Dihydroanthrol* und *Dihydroanthramin*. Sie fanden, dafs unter denselben Bedingungen, unter welchen Naphtalin, Naphtol und Naphtylamin vier Wasserstoffatome aufnehmen, Anthracen, Anthrol und Anthramin deren nur zwei aufnehmen. Das dem Phenol sehr unähnliche Anthrol zeigt nach der Hydrirung die typischen Eigenschaften eines monocyklischen Phenols. Das gelb gefärbte, in verdünnten Säuren unlösliche, auf keine Weise diazotirbare Anthramin verhält sich nach der Aufnahme zweier additioneller Wasserstoffatome in jeder Beziehung wie Anilin; seine Salze sind durch Wasser nicht zerlegbar, es läfst sich unter normalen Reactionserscheinungen diazotiren, und diese Diazolösung zerlegt sich beim Kochen in Stickstoff und in das durch directe Hydrirung des Anthrols erhaltene identische Dihydroanthrol. Das *Dihydroanthrol*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3OH$, wurde durch Reduction von Anthrol (10 g) in einer Lösung von siedendem, absolutem Alkohol (170 g) mit Natrium (13 g) dargestellt. Bei der Destillation des Products mit Wasserdampf geht Anthracendihydrür in perlmutterglänzenden, bei 107 bis 108° schmelzenden Blättchen über, der mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser versetzte Rückstand scheidet eine braune, pulverige Masse ab und aus dem Filtrat von diesem scheidet sich auf Zusatz von Säuren das *Dihydroanthrol* als weifser, voluminöser Niederschlag aus. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, atlasglänzenden, bei 129,5° schmelzenden Blättchen, welche in

[1]) Ber. 26, Ref. 953. — [2]) Daselbst, Ref. 917. — [3]) Daselbst, S. 3068.

den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nur schwer löslich sind. In Natronlauge löst sich das Dihydroanthrol mit gelber Farbe und lauchgrüner Fluorescenz. Die gelbe Farbe seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht beim Erwärmen durch Grüngelb in Violett über. Mit Diazosulfanilsäure reagirt Dihydroanthrol unter Bildung eines himbeerrothen Farbstoffs. Im Kohlensäurestom auf etwa 200° erhitzt, sublimirt es und verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Während das Anthrol sich äufserst leicht ätherificiren läfst, gelingt die Aetherificirung des Dihydroanthrols in derselben Weise mit alkoholischer Salzsäure nicht. Während Anthrol durch Ammoniak und Acetamid leicht in Anthramin übergeführt werden kann, widersteht Dihydroanthrol der Wirkung dieser beiden Agentien. *Acetyldihydroanthrol*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3O(COCH_3)$, wird durch zweistündiges Kochen des Dihydroanthrols (3 g) mit Acetylchlorid (8,1 g) als gelbes, an der Luft sich allmählich braun färbendes, in den gewöhnlichen, organischen Solventien leicht lösliches, nach vorherigem Erweichen bei 148° schmelzendes, krystallinisches Pulver erhalten. Seine alkoholische Lösung fluorescirt blau, und färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich in Berührung mit dem Acetyldihydroanthrol goldgelb, welche Farbe beim Erwärmen durch Oelgrün in Dunkelviolett übergeht. Das durch Behandeln einer alkalischen Dihydroanthrollösung mit Benzoylchlorid gewonnene *Benzoyldihydroanthrol*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3O(COC_6H_5)$, krystallisirt in hellgelben Warzen vom Schmelzp. 124°. Es ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Ligroin weniger leicht löslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in der Kälte goldgelb und wird beim Erwärmen schmutziggrün, zuletzt braun. Der durch dreistündiges Erwärmen von Dihydroanthrol (3 g) mit Jodäthyl (2,5 g), Aetzkali (1 g) und absolutem Alkohol (30 g) auf dem Wasserbade dargestellte *Dihydroanthrol-Aethyläther*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3OC_3H_5$, stellt weifse, in den üblichen organischen Solventien leicht lösliche, bei 107° schmelzende Schüppchen dar. Seine alkoholische Lösung fluorescirt violett. Das schon von Liebermann und Bollert[1]) erhaltene *Dihydroanthramin*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3NH_2$, wurde durch Einwirkung von Natrium (20 g) auf die siedende Lösung von Anthramin (5 g) in Alkohol (150 g) dargestellt. Im Gegensatz zu dem intensiv gelben und schwach basischen, selbst in concen-

[1]) JB. f. 1883, S. 749 ff.

trirten Mineralsäuren äufserst schwer löslichen Anthramin ist das Dihydroanthramin farblos und auch in verdünnten Mineralsäuren äufserst leicht löslich, und während Anthramin durch salpetrige Säure stets nur in ein rothes Isonitrosoderivat [1]) verwandelt wird, gelingt es ohne Mühe, das Dihydrür in ein Diazoderivat überzuführen, dessen Lösung die typischen Eigenschaften aromatischer Diazoverbindungen zeigt. *Wt.*

Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

A. Béhal et E. Choay. Sur le guayacol [2]). — Die vorhandenen Angaben über die Eigenschaften des *Guajacols*, welches jetzt in der Therapie wichtig geworden ist, weichen nicht unbedeutend von einander ab. Die im Handel vorkommenden Präparate sind gewöhnlich sehr unrein, sie enthalten bisweilen nur 50 Proc. Guajacol. Es wurde aus Brenzcatechin das Guajacol synthetisch dargestellt und untersucht. Dasselbe ist farblos, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 205,1°. Das specifische Gewicht ist bei 0° 1,1534, bei 15° 1,143. Das Guajacol löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, unter anderem auch in wasserfreiem Glycerin und Petroleumäther. *Ld.*

H. Thaus. Krystallisirtes Guajacol [3]). — Verfasser bringt einige Farbenreactionen, sowie Angaben über Derivate des synthetischen Guajacols. Sein Schmelzpunkt ist 28,5°, sein Siedepunkt 205°. Es löst sich in 50 Thln. Wasser. In 1 procentiger alkoholischer Lösung wird durch ganz verdünnte Eisenchloridlösung erst eine blaue, dann grüne Färbung erzeugt; eine wässerige (0,5 proc.) Lösung wird durch Eisenchlorid, sowie durch Kaliumbichromat braunroth gefärbt. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, erst beim Erhitzen färbt sich die Lösung von gelb in grün und braunroth. Das Benzosol, sein Benzoylderivat, hat den Schmelzp. 59° und nicht 44°. *Ldt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol und dergleichen [4]). D. R.-P. Nr. 70483 vom 17. Juni 1892. — Die *Oelsäure-* und *Stearinsäureester des*

---

[1]) Siehe Bollert, JB. f. 1883, S. 749 ff. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 142—143. — [3]) Chem. Centr. 64, I, 1040—1041; nach Pharm. Centr.-H. 34, 230—231. — [4]) Ber. 26, Ref. 966.

Guajacols oder Kreosols werden durch Erhitzen dieser Säuren und Phenole (oder deren Salzen) mit Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Schwefeloxychlorid, Kohlensäurechlorid oder sauren Sulfaten gewonnen. Sämmtliche Ester sind um etwa 300° unter Zersetzung siedende Oele, welche leicht unter starker Erwärmung Brom addiren. Sie besitzen im Gegensatze zu Kreosot keine ätzenden Eigenschaften mehr. *Sd.*

G. Tassinari [1]) wies in einer Untersuchung über die *Bestimmung der chemischen Constitution der Dioxythiobenzole* nach, daſs das aus dem Sulfobenzid durch Ueberführung desselben in das Dinitrosulfobenzid, Diamidosulfobenzid, die Diazoverbindung und Zersetzen derselben gewonnene *Dioxysulfobenzid*, $SO_2(C_6H_4OH)_2$, welches in farblosen, in warmem Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 190 bis 191° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, ein Dimetaderivat ist, daſs es mit dem aus dem *Dioxythiobenzol* [2]) vom Schmelzp. 130° dargestellten Dioxysulfobenzid identisch ist, und daſs demzufolge auch das *Dioxythiobenzol* vom Schmelzp. 130° ein Dimetaderivat ist. Das *Di-o-dioxythiobenzol* zu erhalten, gelang dem Verfasser nicht. *Wt.*

A. Béhal und Desoignes. Sur l'asboline (pyrocatéchine et homopyrocatéchine) [3]). — Braconnot glaubte aus Holzruſs ein stickstoffhaltiges Product isolirt zu haben, dem er den Namen Asbolin gab. Verfasser behandelten einen wässerigen Ruſsauszug mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und extrahirten den Rückstand mit Aether. Der Aetherauszug wurde zuerst mit Alkohol und Bleicarbonat aufgekocht. Während in dem Niederschlage Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen werden konnten, wurde die alkoholische Lösung zur Trockne eingedampft und im Vacuum destillirt. Es wurden so zwei Producte erhalten, die unter gewöhnlichem Druck bei 240° resp. 251 bis 252° unzersetzt übergingen und bei 104° resp. 51° schmolzen. Beide gaben mit Eisenchlorid, Chloroform und Kalilauge die Farbenreactionen des Brenzcatechins, mit dem ersteres auch durch Analyse identificirt wurde. Das zweite Product ist nach Zusammensetzung Homobrenzcatechin. Nach den Angaben von Müller [4]), Tiemann [5]) u. A. ist Homobrenzcatechin jedoch flüssig. Um festzustellen, ob wirklich ein Isomeres vorlag, wurde das Homobrenzcatechin nach Müller dargestellt; dasselbe erwies sich jedoch nicht als flüssig, sondern ist ein fester, bei 51° schmelzender Körper und mit dem

---

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 194. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **4**, 47. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 144—147. — [4]) JB. f. 1864, S. 525. — [5]) Ber. **10**, 210.

gefundenen identisch. Die Literaturangaben sind demnach irrthümliche. Gegenüber Albumin, Gelatin und Alkaloiden zeigen die beiden Phenole ähnliche Eigenschaften wie Pyrogallol, was wohl auf der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen beruht. Mit Pyridin selbst jedoch bilden sich keine Verbindungen, wohl aber mit dessen neutralem Sulfat. Diese Körper schmelzen bei 167° resp. 157° und zeichnen sich durch schöne Krystallisation aus.

Ldt.

H. Cousin. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Brenzcatechin und Homobrenzcatechin [1]). — Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur auf Brenzcatechin entsteht die Monosulfosäure, feine, zerfliefsliche Nadeln vom Schmelzp. 53 bis 54°. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und färbt sich an der Luft roth. Bei 130° findet bei Einwirkung von Schwefelsäure Zersetzung statt. Das Baryumsalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in kleinen rectangulären Prismen. Die von Barth und Schmidt [2]) gefundene Monosulfosäure scheint isomer zu sein, da ihr Baryumsalz nach den Angaben kein Krystallwasser enthält. Es giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, die durch Alkali in Roth umschlägt. Das Kaliumsalz bildet feine Nadeln. Mit Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt entsteht die Disulfosäure, die krystallinisch in der Kälte erstarrt. Ihr Dikaliumsalz bildet gelbliche Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Das wenig lösliche Baryumsalz bildet feine Prismen. Das Homobrenzcatechin bildet immer nur eine Monosulfosäure, einerlei ob man mit gewöhnlicher oder anhydridhaltiger Schwefelsäure in der Kälte oder Wärme arbeitet. Dieselbe bildet ebenfalls zerfliefsliche, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle vom Schmelzp. 93 bis 94°. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in glänzenden, durchsichtigen Prismen. Das Kaliumsalz enthält 1 Mol. Wasser, ist sehr löslich und bildet perlmutterglänzende Nadeln. *Ldt.*

H. Cousin. Sur quelques éthers de l'homopyrocatechine [3]). — Dieselben wurden erhalten durch Erwärmen von Homopyrocatechin und alkoholischem Kali und Jodalkyl. Es bildeten sich jedesmal beide Aether, der Mono- und der Diäther, welche durch Schütteln mit kalter, concentrirter Natronlauge und Aether getrennt wurden; während der Monoäther von der Lauge gelöst wurde, ging der Diäther in den Aether. Durch Ansäuern, Ein-

---

[1]) Compt. rend. **117**, 113—115. — [2]) Ber. **12**, 1260. — [3]) Compt. rend. **116**, 104—106.

dampfen und Ueberdestilliren wurde dann der Monoäther isolirt. Der *Monomethyläther*, als Kreosol schon bekannt, bildete so eine bei 217 bis 220° siedende Flüssigkeit von der Dichte 1,106 bei 0°; wenig löslich in Wasser, löslich in Alkalien; durch stark alkoholische Kalilauge wird er fest. Der *Monoäthyläther* siedet bei 121 bis 124° und 70 mm, bei gewöhnlichem Druck zersetzt er sich etwas. Seine Dichte beträgt bei 0° 1,0928. Er wird mit alkoholischem Kali nicht fest. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann braun gefärbt. Der *Dimethyläther* siedet bei 216 bis 217°; seine Dichte bei 0° ist 1,0668, diejenige des natürlichen im Kreosot 1,0589. Mit Eisenchlorid giebt er keine Färbung. Der *Diäthyläther* siedet bei 123 bis 125° und 70 mm, hat die Dichte 1,0303 und ist den anderen Aethern ganz ähnlich. Der schon bekannte *Methyläthyläther* siedet bei 223 bis 224°; er wurde aus dem Monomethyläther erhalten. Das *Diacetylderivat*, unlöslich in Wasser, siedet bei 160 bis 161° und 70 mm. Es ist eine zähe Flüssigkeit, die sich am Lichte gelb färbt und von Alkalien schon in der Kälte verseift wird. Es giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. *Ldt.*

S. K. Dzierzgowski. Ueber einige basische Derivate des Chloracetobrenzcatechins und Chloracetophenons [1]). — Chloracetobrenzcatechin liefert mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak ein Ammonsalz als gelbe Prismen vom Schmelzp. 110°. Durch Säuren und Alkalien wird es zersetzt. Chloracetophenon liefert das analoge Salz vom Schmelzp. 89°. Das Methylaminsalz des Brenzcatechins schmilzt bei 130°. Die Einwirkung von Dimethylamin führt zum Amin, dessen oxalsaures Salz bei 235° schmilzt, das Chlorhydrat bei 232°. Das oxalsaure Salz des analog erhaltenen Dimethylamidopyrogallols schmilzt bei 190°, das Tartrat bei 205 bis 206°. Anilin liefert ein Anilid, das aus Alkohol in gelbgrünen Prismen, aus Chloroform in Tafeln vom Schmelzp. 149° erhalten wird und sich beim Kochen mit Alkalien zersetzt. Das entsprechende o-Toluid bildet Prismen vom Schmelzp. 157°, das p-Toluid solche vom Schmelzp. 103°. Das Methylanilid bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 155°, sein Chlorhydrat farblose Prismen vom Schmelzp. 172°. Das Methylanilidoacetopyrogallol krystallisirt in gelben, bei 168° schmelzenden Tafeln, sein p-Amidophenetolderivat bildet braunrothe Tafeln vom Schmelzp. 144°. Das Chlorhydrat des Dimethylanilidoacetobrenzcatechins bildet

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, 275—291; nach Chem. Centr. **64**, II, 861—862.

farblose Nadeln vom Schmelzp. 123°, dasjenige des Chinolinacetobrenzcatechins gelbe Prismen vom Schmelzp. 139°. Das gleiche Derivat des Pyrogallols erhält man in gelben Prismen vom Schmelzp. 104°. Das Chlorhydrat des Pyridinacetobrenzcatechins schmilzt bei 265°; das Platinsalz bei 200°. Die freie Base wird aus dem Sulfate durch Fällen mit Baryumcarbonat erhalten als gelbe Prismen vom Schmelzp. 188°. Das Piperidid schmilzt bei 187 bis 188°, sein Chlorhydrat bei 189°, sein Platinat bei 205°. Das Piperidinsalz des Chloracetophenons krystallisirt in gelben, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 101°. — Während also die primären und secundären Basen mit den Chlorketonen Salze dieser Ketone oder Ketonbasen geben, bilden die tertiären Basen Chlorhydrate der quaternären Ketonbasen. *Ldt.*

R. Nietzki und Fr. Moll. Ueber Dinitrobrenzcatechin und seine Ueberführung in Nitranilsäure [1]). — Wird Diacetylbrenzcatechin mit höchst concentrirter (absoluter) Salpetersäure bis zur Lösung unter Eiskühlung digerirt, so erhält man einen bei 124° schmelzenden gelben Körper, der durch Verseifen mit kalter concentrirter Schwefelsäure das *Dinitrobrenzcatechin* liefert, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 164°. In sehr gut gekühlte Salpeter-Schwefelsäure eingetragen, mit Eis verdünnt und mit Pottasche alkalisch gemacht, erhält man die gelben Nadeln des Kaliumsalzes der *Nitranilsäure*, die durch ihr charakteristisches Reductionsproduct, das Nitroamidotetraoxybenzol, identificirt wurde. Jedenfalls hat auch Gruber [2]) in seinem *Dinitrooxychinon* aus Protocatechusäure nichts anderes als Nitranilsäure in Händen gehabt. Auch direct wird die Nitranilsäure mittelst Salpeter-Schwefelsäure aus dem Diacetylbrenzcatechin erhalten. Dem Dinitrobrenzcatechin kommt eine der beiden Formeln zu:

I. Benzolring mit OH, OH, NO_2, O_2N II. Benzolring mit OH, OH, NO_2, NO_2

wahrscheinlich die Formel I. In o-Stellung können die Nitrogruppen nicht zu einander stehen, weil das mit Zinn und Salzsäure erhaltene *Diamidobrenzcatechin* nicht mit o-Diketonen reagirt. Die Base wird übrigens nur als Chlorhydrat erhalten. Bei Versuchen, sie zu isoliren, oxydirt sie sich unter Blaufärbung zum Diimidobrenzcatechin, das stahlblaue Nadeln bildet. *Ldt.*

[1]) Ber. 26, 2182—2184. — [2]) Ann. Chem. 107, 246.

K. Elbs. Ueber Nitrohydrochinon [1]). — Mit Hülfe von überschwefelsaurem Ammoniak ist es Elbs gelungen, das Nitrohydrochinon aus Nitrophenol in alkalischer Lösung darzustellen. Die Reaction ist in zwei Tagen vollendet und nach dem Ansäuern und Abtreiben des Nitrophenols wird das Oxydationsproduct mit Aether ausgezogen. Es krystallisirt wasserfrei in rothen Körnchen vom Schmelzp. 133 bis 134°, die trotz bedeutender Flüchtigkeit nur sehr wenig sublimiren, und ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Als *Nitrohydrochinon* konnte es durch Ueberführung in den schon bekannten Monomethyläther bestimmt werden; dies geschah durch Erhitzen eines Gemenges von Nitrohydrochinon, Methyljodid, Aetzkali und Methylalkohol im Rohre auf 100°. Der erhaltene Körper (Schmelzp. 71°) erwies sich als identisch mit dem Nitrohydrochinonmonomethyläther [2]). Das Hydrochinon bildet zwei Reihen Salze, von denen die sauren in Lösung braun, die neutralen violett gefärbt und meist in Wasser löslich sind, wie z. B. das Baryumsalz. Die Reindarstellung der Salze gelingt nur schwer. Ein Diacetylderivat, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Nadeln vom Schmelzp. 86°. Es wird leicht verseift, durch Ammoniak schrittweise, so dafs erst eine braune Lösung eines Monoacetats entsteht. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. greift es bei 0° nicht an, bei 15 bis 20° tritt jedoch völlige Verbrennung ein. Ein *Dibenzoylnitrohydrochinon* wird leicht erhalten mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge; man darf jedoch die Natronlauge nur in kleinen Mengen zusetzen, um Zersetzungen zu vermeiden. Das Dibenzoat schmilzt bei 140 bis 142°. Es ist gegen Alkalien beständiger als das Diacetat, sonst aber demselben sehr ähnlich. So wird es von Salpetersäure bei 0° nicht angegriffen, bei 20° aber erhält man ein Reactionsproduct vom Schmelzp. 218 bis 220°, das sich in der Hauptsache als Di-m-nitrobenzoylnitrohydrochinon erweist. *Ldt.*

L. Storch. Bildung von Hydrochinondisulfosäure in alten Hydrochinonentwicklern [3]). — Die in gewöhnlicher Weise mit Hydrochinon, Natriumsulfit und Wasser beschickten Entwickler nehmen allmählich eine gelbe Farbe mit blauer Fluorescenz an. Diese Färbung beruht auf Bildung einer Hydrochinondisulfosäure durch Oxydation, wahrscheinlich indem aus Hydrochinon Chinon

---

[1]) J. pr. Chem. 48, 179—185. — [2]) Monatsh. Chem. 2, 369. — [3]) Chemikerzeit. 17, Rep. 108—109.

entstand, das mit dem Sulfit die Sulfosäure bildete. Es giebt mit Eisenchlorid Blaufärbung und ist daher entweder die α-Säure Hesse's oder die β-Säure Seyda's. *Ldt.*

A. Angeli. Umwandlung von Allyl- in Propenylverbindungen [1]). — Angeli fand, dafs die Allylverbindungen in der aromatischen Reihe sich durch Kochen mit alkoholischem Kali in die correspondirenden isomeren Verbindungen mit der Propenylkette umwandeln lassen. Safrol wurde auch durch mehrstündiges Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 200° fast vollständig in *Isosafrol* umgewandelt. Wendet man alkoholisches Kali an, mufs das Erhitzen circa 24 Stunden fortgesetzt werden. Diese Methode kann vielleicht auch in der Industrie, z. B. bei der Fabrikation von Heliotropin und dem künstlichen Vanillin, Verwendung finden. *Wt.*

Angelo Angeli. Ueber einige Reactionen der ungesättigten Verbindungen [2]). — Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Verbindungen [3]) hat Verfasser häufig Gelegenheit gehabt, *Allylderivate* der aromatischen Reihe in die entsprechenden *Propenylderivate* überzuführen. Die Umwandlung erfolgt unter dem Einflufs von alkoholischem Kali nach der von Faworsky [4]) aufgestellten Regel. Statt alkoholischer Kalilauge wendet man nach dem Verfasser zweckmäfsiger trockenes *Natriumäthylat* an. Wenn man *Safrol*, $CH_2=O_2=C_6H_3-CH_2-CH=CH_2$, mit 5 Procent seines Gewichtes Natriumäthylat einige Stunden auf 200° erhitzt, so geht es nahezu vollständig in *Isosafrol*, $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=CH-CH_3$, über. Mit alkoholischem Kali dagegen mufs man 24 Stunden lang im Wasserbade und unter Druck erhitzen. — Verfasser fand früher, dafs Propenylverbindungen der aromatischen Reihe $R.CH=CH-CH_3$ bei der Behandlung ihrer essigsauren Lösung mit *salpetriger Säure* in Körper von der allgemeinen Formel $R.C_3H_5N_2O_3$ und $R.C_3H_3N_2O_2$ übergehen, während die isomeren Allylverbindungen $R.CH_2-CH=CH_2$ unter denselben Umständen gröfstentheils unverändert bleiben. Es liefs sich indessen voraussehen, dafs unter anderen Umständen auch die *Allylverbindungen* ähnliche Substanzen geben würden. Wenn man salpetrige Säure langsam auf eine ätherische Lösung von *Safrol* einwirken läfst, so scheidet sich eine halbfeste Masse aus, welche nach dem Waschen mit

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 101—102. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2a, 319—324; auch Gazz. chim. ital. 23, II, 101—102; 124—135. — [3]) JB. f. 1891, S. 1405; f. 1892, S. 1396—1403. — [4]) JB. f. 1891, S. 742; J. pr. Chem. [2] 44, 208.



Aether ein gelblich weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_5$ giebt, das bei 130° unter Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit Alkohol in eine isomere Verbindung übergeht, die aus Benzol in kleinen, bei 92° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Während die ursprüngliche Verbindung in Alkalien unlöslich ist, löst sich die bei 92° schmelzende Verbindung schon in der Kälte in Alkali. Der ersteren Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel

$$\begin{array}{l} RC_6H_3.CH_2.CH\text{———}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\qquad NO\text{—}O\text{—}NO, \end{array}$$

der zweiten die Formel

$$\begin{array}{l} R.C_6H_3.CH_2.C\text{———}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NOH \quad NO_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} R.C_6H_3.CH_2\text{—}CH\text{——}CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad NO_2 \quad NOH \end{array}$$

zu, worin R die Gruppe CH_2O_2 bedeutet. *Sorbinsäure* addirt leicht 1 Mol. salpetrige Säure und geht in die bei 110° schmelzende Verbindung $C_6H_8O_2.N_2O_3$ über. Auch *Stilben* giebt leicht mit salpetriger Säure ein bei 132° unter Gasentwickelung schmelzendes Product, das aber noch nicht rein dargestellt wurde. Crotonsäure und Diallyl geben keine Additionsproducte. *O. H.*

A. Angeli[1]) berichtete über die Addition von salpetriger Säure an ungesättigte Verbindungen und die Constitution der hierbei entstehenden Nitrosite. Er fand, dafs die Propenylverbindungen der aromatischen Reihe von der allgemeinen Formel $R{-}CH{=}CH{-}CH_3$ in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von salpetriger Säure in Verbindungen von den allgemeinen Formeln $R{-}C_3H_5{-}N_2O_3$ und $R{-}C_3H_3{-}N_2O_2$ umgewandelt werden, während die entsprechenden Allylverbindungen $R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ von salpetriger Säure nicht verändert werden. — Während Crotonsäure kein Nitrosit liefert, vermag die *Sorbinsäure*, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$, leicht 1 Mol. salpetriger Säure aufzunehmen und ein Mononitrosit zu bilden. Zu dem Ende wird gasförmige salpetrige Säure in eine ätherische Lösung der Sorbinsäure eingeleitet und auf diese Weise das *Mononitrosit*, $C_6H_8O_2{-}N_2O_3$, in Form von weifsen, unter Zersetzung gegen 110° schmelzenden Nädelchen gewonnen. Von der Crotonsäure und dem Diallyl ausgehend gelang es nicht, krystallisirte Verbindungen zu erhalten, dagegen liefert das *Stilben*, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Benzollösung ein Product, welches ein unter Zersetzung gegen 132° schmelzendes Pulver darstellt. Beim

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 124.

Behandeln von *Safrol* in einer Lösung von Aether oder Petroläther mit salpetriger Säure erhält man eine *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_5$, welche ein gelblich weifses, unter Zersetzung gegen 130° schmelzendes Pulver bildet, in den meisten Solventien nur schwer löslich ist, sich in der Kälte in Alkali nicht löst, und sich beim Kochen mit Alkohol in eine isomere, ohne Zersetzung bei 92° schmelzende, in Alkali lösliche *Verbindung* verwandelt. Die bei 130° schmelzende Verbindung wird als *„α-Nitrosit"*, die bei 92° schmelzende Verbindung als *„β-Nitrosit"* bezeichnet. Das α-Nitrosit ist wahrscheinlich nach der Formel

```
(CH2O2)—C6H3—CH2—CH——CH2
                 |    |
                 N—O—N
                 |    |
                 O————O
```

und das β-Nitrosit wahrscheinlich nach der Formel

```
(CH2O2)—C6H3—CH2—CH——CH
                 |    ||
                 NO2  NOH
```

constituirt. Das α-Nitrosit liefert beim Behandeln mit Piperidin einen *Körper* von der Formel $C_{15}H_{20}N_2O_4$, welcher in weifsen Nädelchen krystallisirt, unter Bräunung bei 83° schmilzt und keine basischen Eigenschaften besitzt. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin im Ueberschufs in alkoholischer Lösung giebt es eine *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{17}N_3O_4$, welche gelbliche, bei 87° schmelzende Nädelchen bildet, die sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun färben. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure wird das β-Nitrosit in einen Körper $C_{10}H_9NO_5$ umgewandelt, welcher aus Benzol in glänzenden, weifsen, bei 86° schmelzenden Schuppen krystallisirt, sich in Alkalien löst, in alkalischer Lösung leicht ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt und in Folge dieses Verhaltens wahrscheinlich nach der Formel

```
(CH2O2)—C6H3—CH2—CH—COH
                 |
                 NO2
```

constituirt ist. Mit Phenylhydrazin giebt dieser Körper in Eisessiglösung eine bei 86° schmelzende, krystallinische *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{15}N_3O_4$, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure gelblich färbt und sich von dem aus dem α-Nitrosit erhaltenen Hydrazide durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. *Wt.*

A. Angeli. Ueber die Oxydationsproducte einiger die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltender Substanzen[1]. — Nach Ansicht von A. Angeli sind die Oximhyperoxyde als Abkömmlinge des sechsgliedrigen Ringes

$$\begin{array}{cccc} & | & | & \\ N= & C- & C= & N \\ | & & & | \\ O & — & — & O \end{array}$$

aufzufassen. Er fand, dafs einige fettaromatische Hyperoxyde der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{cccc} & H_3C & R & \\ & | & | & \\ N= & C- & C= & N \\ | & & & | \\ O & — & — & O \end{array}$$

wie z. B. diejenigen, welche sich vom Isosafrol, Bromisosafrol, Nitroisosafrol, Isapiol, Nitroisapiol etc. ableiten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bald die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren liefern, bald aber, unter geeigneten Bedingungen, in eine und dieselbe Säure übergeführt werden, welche nur durch Zerstörung des aromatischen Restes gebildet werden kann. So erhielt er durch Oxydation von Diisonitrosoisosafrolhyperoxyd

$$\begin{array}{cccc} & H_3C & C_6H_3(O_2CH_2) & \\ & | & | & \\ N= & C & C= & N \\ | & & & | \\ O & — & — & O \end{array}$$

mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung die *Säure*

$$\begin{array}{cccc} & H_3C & COOH & \\ & | & | & \\ N= & C- & C= & N, \\ | & & & | \\ O & — & — & O \end{array}$$

welche auch aus der Diisonitrosobuttersäure, $CH_3C(NOH)C(NOH)COOH$, durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen wird. Dieselbe löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, weniger leicht in Benzol und Chloroform, fast nicht in Petroläther, krystallisirt aus Wasser und Benzol in farblosen Tafeln oder flachen Nadeln, welche bei 62° resp. 47° schmelzen, Krystallwasser resp. Krystallbenzol enthalten und nach dem Trocknen im Vacuum bei 92° schmelzen. Hieran anschliefsend bemerkte Verfasser noch, dafs nach seinen Erfahrungen die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, salpetrige Säure zu addiren, durch das Vorhandensein zweier benachbarter Doppelbindungen,

[1] Ber. 26, 593—595.

CH=CH–CH=CH, begünstigt wird, wovon die eine auch einer geschlossenen Kette angehören kann. *Wt.*

E. Levi[1]) berichtete über das Diisonitrosobromisosafrol. Er erhielt durch Reduction des schon von Angeli[2]) beschriebenen, durch Einwirkung von Brom auf das Peroxyd des Isosafrols in Eisessiglösung gewonnenen und bei 115° schmelzenden Peroxyds des Diisonitrosobromisosafrols in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig *α-Diisonitrosobromisosafrol*, $(CH_2O_2)C_6H_2BrC(NOH)C(NOH)CH_3$, in glänzenden, farblosen, stark lichtbrechenden, bei 186° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Essigäther leicht, in Benzol und Petroläther wenig löslichen Krystallen. Zur Umwandlung in das isomere Dioxim wurde der Körper längere Zeit auf eine 186° etwas übersteigende Temperatur erhitzt und dabei eine in wässeriger Kalilauge unlösliche, bei 105° schmelzende Verbindung erhalten, welche von alkoholischer Kalilauge nicht verändert wird und alle charakteristischen Eigenschaften des Furazans besitzt. Durch Erhitzen mit Eisessig wird das *α-Diisonitrosobromisosafrol* in die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_7BrN_2O_2(COCH_3)_2$, übergeführt, welche in grofsen, weifsen, bei 147° schmelzenden, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslichen Schuppen krystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge dieser Acetylverbindung krystallisirt noch eine geringe Menge einer bei 105° schmelzenden Verbindung aus, welche wahrscheinlich das Nitril der Brompiperonylsäure ist. Beim Kochen mit Alkohol verändert sich die Acetylverbindung nicht, durch Alkali wird sie schon in der Kälte verseift. Das *Anhydrid des Diisonitrosobromisosafrols* (Furazan), $(CH_2O_2)C_6H_2BrC(=N–O–N=)C(CH_3)$ [C und C verbunden], durch Behandeln des Anhydrids des Diisonitrosoisosafrols in Eisessiglösung mit Brom dargestellt, schmilzt bei 120 bis 121° und ist in Alkali unlöslich. Das endlich durch Behandeln des Anhydrids des Diisonitrosoisosafrols mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 gewonnene *Anhydrid des Diisonitrosonitroisosafrols*, $(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)C(=N–O–N=)C(CH_3)$ [C und C verbunden], ist sehr beständig und krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden, bei 101 bis 102° schmelzenden Prismen. Die Versuche ergeben, dafs die Gegenwart von Brom im aromatischen Kern des Peroxyds des Diisonitrosoisosafrols das Verhalten dieses Körpers nicht wesentlich verändert. *Wt.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 37. — [2]) JB. f. 1892, S. 1396—1403; Gazz. chim. ital. 22, II, 473.

A. Angeli. Constitution der Nitrosite[1]. — Angeli, welcher unter *Nitrositen* allgemein die Additionsproducte von Salpetrigsäureanhydrid an die Olefine versteht, wies nach, dafs das schon früher von ihm[2]) erwähnte, bei der Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Safrol entstehende Nitrosit, $(CH_2O_2)C_6H_3-C_3H_5-N_2O_3$, welches er als das *α-Nitrosit* bezeichnet, nach der Formel

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)-C_6H_3-CH_2-\overset{}{C}H-CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\ \ |\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N-O-N\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\ \ |\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}O\end{array}$$

constituirt ist, und dafs überhaupt alle Nitrosite die Gruppe

$$\begin{array}{c}-C\text{———}C-\\ |\qquad\ \ |\\ N-O-N\\ |\qquad\ \ |\\ O\text{———}O\end{array}$$

enthalten. Dieses *α-Nitrosit des Safrols* schmilzt bei 130°, ist in der Kälte in Alkohol unlöslich und giebt mit Piperidin eine in fast weifsen, bei 83° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Verbindung* von der Formel $C_{15}H_{20}N_2O_4$ und mit Phenylhydrazin eine *Verbindung*, $C_{16}H_{17}N_3O_4$, welche gelbliche, bei 87° schmelzende Nädelchen bildet und mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung giebt. Durch Kochen mit Alkohol wird das α-Nitrosit des Safrols in das isomere *β-Nitrosit* übergeführt, welches nach der Formel

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)-C_6H_3-CH_2-CH-CH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ |\qquad \|\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ NO_2\ \ NOH\end{array}$$

constituirt ist. Dasselbe verwandelt sich unter der Einwirkung von concentrirter Salzsäure in die *Verbindung* $C_{10}H_9NO_5$, welcher die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CH-COH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ NO_2\end{array}$$

zukommt. Diese Verbindung krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 86° schmelzenden Schüppchen, löst sich in verdünnten Alkalien, und diese alkalische Lösung reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung. Mit Phenylhydrazin giebt die Verbindung in Eisessiglösung einen *Körper* $C_{16}H_{15}N_3O_4$ vom Schmelzp. 86°, welcher mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche Färbung liefert und sich von der oben erwähnten Phenylhydrazinverbindung des

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, 539—545. — [2]) Daselbst, S. 319—324.

α-Nitrosits nur durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Jodderivaten des Eugenols [1]). D. R.-P. Nr. 70058 vom 11. November 1892. — Man behandelt Eugenol in alkalischer Lösung mit Jod. Nimmt man hierbei äquivalente Mengen von Eugenol, Natriumhydroxyd und Jod, so erhält man ein hellgelbes, geruchloses, bei 150° schmelzendes Product. Wird jedoch ein Ueberschufs an Alkali und Jod verwendet, so entstehen dunkel gefärbte Producte, welche die Gruppe OJ enthalten (z. B. ein bei etwa 80° schmelzender Körper). *Sd.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des Amids der Eugenolessigsäure [2]). D. R.-P. Nr. 65393 vom 12. April 1892. — Die aus Eugenolnatrium und Monochloressigsäure erhältliche *Eugenolessigsäure* wird zunächst mittelst Alkohol und Schwefel- oder Salzsäure esterificirt; der in Wasser unlösliche, flüssige Ester liefert beim Behandeln mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak das *Eugenolessigsäureamid*, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 110° erhalten werden kann. Dieses Amid besitzt anästhetische und antiseptische Eigenschaften. *Sd.*

Société Blanchon et Allegret [3]). Franz. Pat. Nr. 228821. — Einen dunkle und schwarze Töne liefernden Farbstoff erhält man beim Behandeln von Orcin mit Salzsäure und Natriumnitrit bei niederer Temperatur. Nach Beendigung der Gasentwickelung fügt man ein Ferrosalz zu; der entstandene Farbstoff färbt Wolle und Seide in saurem Bade und soll licht-, seifen- und säureecht sein. *Ldt.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung von 1,8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure [4]). D. R.-P. Nr. 67829. — Die Darstellung geschieht mittelst der Natronschmelze der α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) bei 250° quantitativ. Ihre Salzlösungen werden durch wenig Chlorkalk grün gefärbt, durch überschüssigen Chlorkalk verschwindet die Färbung wieder. Das saure Natronsalz krystallisirt in Blättchen, das saure Barytsalz in feinen Nadeln. Die gesättigten Salze sind sehr löslich. *Ldt.*

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\beta_4$-Naphtohydrochinons [5]). D. R.-P. Nr. 70867. — Die

---

[1]) Ber. **26**, Ref. 915. — [2]) Daselbst, Ref. 116. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, 277. — [4]) Ber. **26**, Ref. 732. — [5]) Daselbst, Ref. 996.

Bisulfitverbindung des β-Naphtochinons lagert sich beim Stehen in der Lösung in das Natronsalz einer Sulfosäure des β-Naphtohydrochinons um, das in schwach gelben Nadeln auskrystallisirt. Durch concentrirte Natronlauge entsteht daraus das bei 190° schmelzende β-Oxynaphtochinon. Die Sulfosäure hat die Constitution $\alpha_1\beta_1\alpha_2$ und ist mit der Säure in Ber. **24**, 3136 identisch.
Ldt.

R. Holliday and Sons. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Wolle und anderen Textilstoffen [1]). D. R.-P. Nr. 68 809. — Die Dioxynaphtaline $\alpha_1\alpha_3$; $\alpha_1\beta_3$; $\beta_1\beta_4$ werden durch Nitrit in Homo- und Dinitroverbindungen übergeführt und durch Natrium oder Zinkhydrosulfid reducirt. Diese Lösungen werden der Faser mitgetheilt und dann durch Luftsauerstoff oxydirt und fixirt. Während die Nitrosokörper die Constitution

$$C_{10}H_5 \begin{cases} NOH \\ \;|\; O \\ OH \end{cases} \quad \text{und} \quad C_{10}H_4 \begin{cases} NOH \\ \;|\; O \\ NOH \\ \;|\; O \end{cases}$$

haben sollen, wird den Reductionsproducten die Constitution $C_{10}H_5-OHNH_2OH$ und $C_{10}H_5-OHNH_2OHNH_2$ zugeschrieben.
Ldt.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Darstellung einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure [2]). D. R.-P. Nr. 67 563. — Schmilzt man die Naphtolsultonsulfosäure des Patents Nr. 56 058 resp. deren Trisulfosäure mit Natron bei 170 bis 250° mit oder ohne Druck, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. Dieselbe ist vierbasisch und bildet demnach vier Reihen Salze. Ihre alkalische Lösung fluorescirt violettblau. Durch Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Sie kuppelt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, welche mit verschiedenen Beizen roth bis schwarz färben. Die Säure wird wegen dieser Eigenschaft von den Entdeckern *Chromotropsäure* genannt, die Farbstoffe daraus *Chromotrope*.
Ldt.

Farbenfabriken Elberfeld. Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure [3]). D. R.-P. Nr. 68 721 und 69 190. — Diese Chromotropsäure wird auch auf die Weise erhalten, dafs man die oben genannte Säure mit vieler verdünnter (nicht über 10 Proc. starker)

---

[1]) Ber. **26**, Ref. 661. — [2]) Daselbst, Ref. 519. — [3]) Daselbst, Ref. 636 und 733.

Natronlauge erhitzt. Während nämlich durch concentrirtere Lauge die Amidogruppen intact bleiben, die Sulfogruppen dagegen eliminirt resp. durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, ist in diesem Falle die Wirkung eine umgekehrte, die Sulfogruppe bleibt intact und die Amidogruppe wird gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht. Die Alkali- oder Metallsalze erleiden dieselbe Umsetzung beim Erhitzen mit Wasser auf 280°. An Stelle der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure läfst sich unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Erfolge die Diamidonaphtalindisulfosäure anwenden. *Ldt.*

N. Collie und W. S. Myers. Ueber die Bildung von Orcin und anderen Condensationsproducten aus Dehydracetsäure[1]). — Bei der Behandlung von Dimethylpyron mit Baryumhydrat entsteht ein gelbes Baryumsalz, welches beim Lösen in verdünnter Salzsäure neben Diacetylaceton nur geringe Mengen von Orcin liefert. Wird das Baryumsalz des Dimethylpyrons mit einer Quantität Salzsäure behandelt, die zur Zersetzung der ganzen Menge nicht hinreicht, so scheiden sich aus der alkalisch gebliebenen Lösung citronengelbe Krystalle ab, welche aus Essigsäure umkrystallisirt werden können und bei 137 bis 138° schmelzen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_4$ und verlieren beim Erhitzen Wasser, wobei der Schmelzpunkt auf 183 bis 184° (corr.) steigt. Dieser Körper, $C_{14}H_{14}O_3$, welcher durch Wasser nicht in seine Muttersubstanz zurückverwandelt werden kann, ist wahrscheinlich ein Naphtalinderivat. Gröfsere Mengen von Orcin entstehen beim Erhitzen von Dehydracetsäure mit syrupdicker Natronlauge auf 150°. Wird feste Dehydracetsäure mit ganz concentrirtem Ammoniak oder Ammoniumacetat behandelt, so bildet sich eine bei 196° schmelzende Verbindung, $C_8H_9NO_3$. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln und wird durch Alkalien und Säuren wieder in Dehydracetsäure und Ammoniak gespalten. *Hr.*

N. Collie. Ueber die Bildung von Naphtalinderivaten aus Dehydracetsäure[2]). — Der in der vorstehenden Abhandlung[3]) erwähnte Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_3$ ist als *3,3'-Dimethyl-2-aceto-1,1'-dinaphtol* zu betrachten. Er ist unlöslich in Wasser, ebenso wie sein in grofsen, goldfarbigen Tafeln krystallisirendes Baryumsalz, $(C_{14}H_{13}O_3)_2Ba, 3H_2O$, welches aus Natronlauge umkrystallisirt werden kann. Das gelbe Natrium-

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 122—128. — [2]) Daselbst, S. 329—337. — [3]) Daselbst, S. 122—128.

salz ist leicht in Wasser löslich. Das Dimethylacetodinaphtol liefert mit Brom in Eisessiglösung behandelt ein *Dibromid*, $C_{14}H_{12}Br_2O_3$, mit Essigsäure im geschlossenen Rohr erhitzt ein *Diacetat*, $C_{14}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$, farblose Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 167 bis 168° (corr.), welche in Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind. Aus dieser Lösung fällen Säuren das gelbe, ursprüngliche Naphtol. Das Diacetat wird bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome zu einem bei 92 bis 93° schmelzenden, bei 263 bis 264° (corr.) siedenden Kohlenwasserstoff reducirt, dessen Zusammensetzung am meisten der eines Trimethylnaphtalins sich nähert. Von verdünnter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff zu einer substituirten Phtalsäure oxydirt, welche mit Resorcin die Fluoresceïnreaction giebt. Von Jodwasserstoff scheint das Dimethylacetodinaphtol bei 180° im geschlossenen Rohr zu *Octohydrodimethylnaphtalin*, Siedep. 210 bis 215°, reducirt zu werden. *Hr.*

Willy Wolff. Ueber ein Dinaphtoxanthen (Methylendinaphtylenoxyd)[1]. — Entgegen den bisherigen Resultaten von Hosäus[2]) und Abel[3]) ist es dem Verfasser gelungen, aus dem Condensationsproduct des Formaldehyds und β-Naphtols durch Wasserabspaltung das Dinaphtoxanthen darzustellen. Fügt man zu 3,8 Thln. β-Naphtol 20 Thle. verdünnte Salzsäure (5 : 1), so viel Alkohol, dafs eben Lösung erfolgt, und endlich 1 Thl. Formaldehydlösung (40 proc.), so scheidet sich in seideglänzenden, bei 194° schmelzenden Nadeln das *Dioxy-β-dinaphtylmethan*, $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$, ab. *Diacetat*, Nadeln, Schmelzp. 211°. Aus β-Naphtol und Paraldehyd entsteht unter analogen Reactionsbedingungen quantitativ und sofort das von Claisen zuerst dargestellte Methyldinaphtoxanthen, Schmelzp. 173°. Durch Behandlung des Dioxydinaphtylmethans in Toluollösung mit Phosphoroxychlorid entsteht unter Wasserabspaltung das *Dinaphtoxanthen*, $C_{10}H_6{<}{}^{CH_2}_{O}{>}C_{10}H_6$. Derbe Prismen, Schmelzp. 199°, in Toluol sehr leicht löslich, schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether wie auch in Wasser und Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löslich mit gelbgrüner Farbe und prachtvoller hellgrüner Fluorescenz. *Tetraoxydinaphtylmethan*, $CH_2[C_{10}H_5(OH)_2]_2$, entsteht aus 4,2 Thln. (2,7)-Dioxynaphtalin in verdünnter Salzsäure und 1 Thl. Formaldehydlösung. Nadeln, Schmelzp. 252° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser

---

[1]) Ber. 26, 83—86. — [2]) Ber. 15, 3214. — [3]) Ber. 25, 3478.

und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether, auch in Alkalien. Die anfangs gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthet sich bald an der Luft und giebt auf Wasserzusatz blaue Flocken. *Tetraacetat* in Alkohol unlösliche Nadeln, Schmelzp. 249,5°. *v. N.*

R. Nietzki und Fr. Moll. Ueber einige Derivate des Phloroglucins[1]). — Unterwirft man das Triacetylphloroglucin einer gleichen Behandlung wie Diacetylbrenzcatechin, so erhält man das *Trinitrophloroglucin* in goldgelben Nadeln. Der Körper schmilzt bei 150°. Mono- oder Dinitroderivate konnten nicht erhalten werden. Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure führten zum *Triamidophloroglucin*, dessen Trichlorhydrat als farblose Nadeln erhalten wurde. Als völlig substituirtes Benzol wird es durch Soda und Weldonschlamm zur *Krokonsäure*, $C_5H_2O_5$, oxydirt. — Das Trinitrosophloroglucin wurde vergeblich mittelst Hydroxylamin in das Hexaoxim überzuführen gesucht. Erhitzt man sein Kaliumsalz im Rohr mit Ammoniak auf 100°, so erhält man grauschillernde Nadeln, die nach der Analyse das Dikaliumsalz eines *Monoimids* darstellen:

$$\begin{matrix} (KON)_2 \searrow & & \nearrow O \\ & C_6 \equiv O & \\ HON \nearrow & & \searrow NH \end{matrix} .$$

Nimmt man statt des Kalisalzes den freien Nitrosokörper oder sein Ammonsalz, so erhält man bei gleicher Behandlung das Ammonsalz eines *Diimids*. Das letzte Sauerstoffatom konnte nicht substituirt werden. *Ldt.*

J. Herzig und S. Zeisel. Die Constitution des Tetraäthylphloroglucins[2]). — Bei eingehender Untersuchung der Einwirkungsproducte von kochender Natronlauge auf Dibromtetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{20}Br_2O_3$, konnte die schon früher[3]) ausgesprochene Ansicht, dafs Tetraäthylphloroglucin nach

$$\begin{matrix} & CO & \\ (Ae)_2C & & C(Ae)_2 \\ OC & & COH \\ & CH & \end{matrix}$$

zusammengesetzt ist, bestätigt werden. Aufser dem früher schon gefundenen Bromtetraäthylphloroglucin wurde nämlich noch Tetraäthylaceton, $(C_2H_5)_2{-}CH{-}CO{-}CH(C_2H_5)_2$, neben Oxalsäure und

1) Ber. **26**, 2185—2187. — 2) Monatsh. Chem. **14**, 376—381. — 3) Daselbst **10**, 761.



Kohlensäure erhalten. Das folgende Schema veranschaulicht die Spaltung:

```
                          CO                      H
 H            (Ae)2C ⁄      ╲ C(Ae)2              |
 |      +            |       |            +     ONa
ONa               OC ╲      ⁄ CO                ONa
                          CBr2                    H
```

$$= Na_2CO_3 + CHBr_2CO_2Na + CO{=}[CH(C_2H_5)_2]_2.$$

Die entstandene Dibromessigsäure wird natürlich weiter oxydirt zu Glyoxylsäure, welche andererseits reducirend auf den Ausgangskörper wirkt, so dafs schliefslich unter Zusammenfassung aller Einzelreactionen die Einwirkung folgendermafsen verläuft: $2\,C_{14}H_{20}Br_2O_3 + 8\,NaOH = C_{11}H_{22}O + C_{14}H_{20}BrO_3Na + C_2O_4Na_2 + Na_2CO_3 + 3\,NaBr + 3\,H_2O$. Die quantitativ durchgeführte Reaction lieferte in der That Producte, deren Mengen obiger Gleichung recht gut entsprechen. *Ldt.*

Jacques Pollak. Ueber Amidoderivate des Phloroglucins [1]. — Während im Allgemeinen der Ersatz der Hydroxylgruppen der Oxybenzole durch die Amidogruppen nur sehr schwierig erfolgt, war Hlasiwetz [2]) durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin zum *Phloramin* gelangt. Zur näheren Untersuchung dieser Reaction hat Pollak, da er anfangs zu keinen positiven Resultaten gelangte, ein substituirtes Ammoniak, das Aethylamin, auf Phloroglucin einwirken lassen, indem er beide Körper unter möglichster Luftverdrängung im Rohre auf 110 bis 120° erhitzte. Von dem sehr lichtempfindlichen Einwirkungsproduct konnte er anfangs nur das Chlorhydrat herstellen, das, aufser in Benzol, in den meisten übrigen Solventien löslich ist und bei 199 bis 201° schmilzt. Aus der Analyse, sowie dem Platinsalz konnte der Körper als *Diäthylamidomonoxybenzol* bestimmt werden. Zur Frage nach seiner Constitution wurde das Chlorhydrat mit Acetanhydrid am Rückflufskühler acetylirt, wobei man zu einem Triacetylderivat gelangte, weifse grofse Platten, deren Schmelzpunkt, je nachdem aus Benzol oder Aether auskrystallisirt war, 92 bis 95° resp. 80 bis 85° betrug. Eine directe Bestimmung der Acetylgruppe gelang jedoch nicht. Aus dem Triacetylderivat erhält man auf verschiedene Weise leicht ein Diacetylderivat, durch Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170°, durch Magnesia und Wasser bei 100°, oder auch durch Erhitzen mit Alkohol auf 200°; es ist sehr schwer löslich in Wasser und

[1]) Monatsh. Chem. 14, 401—427. — [2]) Ann. Chem. 119, 202.

daher leicht vom Triderivat zu trennen. Es bildet feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 195°, dessen Molekulargröfse nach Eykmann bestimmt werden konnte. Das Diacetylderivat konnte mit alkoholischem Kali und Jodäthyl äthylirt werden, wobei man eine Krystallmasse vom Schmelzp. 66 bis 67° erhielt, ein Beweis, dafs im Diacetylproduct eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist. Da es nicht gelang, die Acetylgruppe völlig abzuspalten, so wurde, um zu beweisen, dafs die Acetylgruppen am Stickstoff sitzen, oder wenigstens, dafs im Diäthylamidooxybenzol noch zwei Amidowasserstoffe vorhanden sind, das Dinitrosoderivat dargestellt, gelbliche Krystalle, die bei 136 bis 138° unter Zersetzung schmelzen. Durch Erhitzen mit Salzsäure konnte nur das Ausgangsproduct wieder regenerirt werden. Es ist demnach anzunehmen, dafs im Diäthylamidooxybenzol ein Hydroxyl und zwei C_2H_5–NH-Gruppen vorhanden sind und da auch beim Kochen mit sehr viel Wasser das Phloroglucin wieder regenerirt, so ist damit die symmetrische Stellung der Substituenten erwiesen und die Formel höchstwahrscheinlich als $C_6H_3(OH)_{[1]}(NHC_2H_5)_{2[3,5]}$ aufzufassen; dagegen spricht nur, dafs es nicht gelang, die Acetylgruppen abzuspalten. Die freie Base gelang es schliefslich auch darzustellen unter Anwendung von weniger Aethylamin und längerer Einwirkung. Die aus Benzol — in den übrigen Lösungsmitteln leidet sie zu sehr Zersetzung — umkrystallisirte Base bildet Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 108°. Durch besondere Vorsichtsmafsregeln in Bezug auf den Abschlufs der Luft konnte auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin das Phloramin Hlasiwetz' erhalten werden. Es schmilzt bei 146 bis 152° und zersetzt sich nach längerem Stehen an der Luft. Sein Chlorhydrat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Dafs das Phloramin m-Amidoresorcin ist, ergiebt sich daraus, dafs es mit Acetanhydrid ein Triacetylderivat vom Schmelzp. 119 bis 121° bildet, das durch Kochen mit Wasser allmählich in Phloroglucin zurückverwandelt wird. Der Unterschied, dafs Aethylamin zwei, Ammoniak nur eine Hydroxylgruppe ersetzt, ist nur ein scheinbarer. Läfst man nämlich Ammoniak längere Zeit (vier Wochen) auf Phloroglucin einwirken, so enthält der Röhreninhalt farblose prismatische Krystalle vom Schmelzp. 168 bis 170°, die sich als symmetrisches *Diamidophenol* erweisen. Die weitere Untersuchung seiner Derivate behält sich Verfasser vor. Die bisherigen Untersuchungen lassen es als ziemlich sicher erscheinen, dafs diesen beiden Phloraminen die Constitutionen $C_6H_3OH_{[1]}(NH_2)_{2[3,5]}$ und $C_6H_3(OH)_2(1,3)NH_{2[5]}$ zukommen. *Ldt.*

Pietro Biginelli. Ueber ein Isomeres des Fraxetins und verschiedene Derivate desselben [1]). — Verfasser suchte durch Condensation des Dimethoxyhydrochinons mit Acetessigester ein Isomeres des Fraxetins, eines Cumarinderivates, darzustellen. Das *Dimethoxyhydrochinon* wurde aus Trimethylpyrogallol durch Oxydation mittelst Salpetersäure und Reduction des entstandenen Dimethoxychinons [2]) mit schwefliger Säure erhalten. Schmelzp. 159 bis 160°. *β-Methyldioxymethyloxycumarin*,

$$(CH_3O)_2 . C_6H \begin{cases} OH \\ C . CH_3 = CH . CO \\ O \text{———————}\rfloor \end{cases},$$

entsteht sehr leicht, wenn man 10 g Dimethoxyhydrochinon in 50 g Acetessigester löst und in die warme Lösung 80 g concentrirte Schwefelsäure vorsichtig eintropfen läfst. Nach zwei Stunden giefst man in Wasser und überläfst der Ruhe, bis das ausgeschiedene, ölige Product sich in ein gelbes, krystallinisches Pulver verwandelt hat. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Krystallen, aus Benzol in farblosen Tafeln. An Stelle von Schwefelsäure lassen sich zur Condensation auch andere wasserentziehende Mittel verwenden. β-Methyldioxymethyloxycumarin schmilzt bei 191 bis 191,5° und löst sich in Kaliumhydroxyd. Bei der Behandlung mit Jodmethyl und Methylalkohol in alkalischer Lösung bildet sich in gröfserer Menge eine Verbindung, die aus 2 Mol. β-Methyltrioxymethylcumarin und 1 Mol. Kaliumjodid besteht, und in kleinerer Menge reines β-Methyltrioxymethylcumarin. Die Doppelverbindung krystallisirt in hellgelben Prismen, Schmelzp. 222°, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des absoluten Alkohols, unlöslich und wird durch Wasser und Säuren in Kaliumjodid und β-Methyltrioxymethylcumarin gespalten. Letzteres löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in weifsen, monoklinen Prismen, Schmelzp. 113 bis 113,5°, aus Wasser dagegen in langen Nadeln, Schmelzp. 116 bis 117°. Durch Zersetzung dieses Methyläthers mittelst Jodwasserstoff erhält man das *β-Methyltrioxycumarin*, $C_6H.(OH)_3.C(CH_3)=CH.CO$ (with C_6H and CO linked through O). Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsen, glänzenden Flittern, Schmelzp. 244 bis 246°. Verwendet man bei dieser Reaction einen zu grofsen Ueberschufs von Jodwasserstoff, so entsteht neben Methyljodid auch noch Kohlensäure und eine andere, aus Alkohol in Tafeln krystallisirende Substanz, die bei 253 bis 254° schmilzt und nach

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 608. — [2]) Ber. 21, 608.

der Formel $C_{19}H_{18}O_9$ zusammengesetzt ist. Verfasser nimmt für diese Verbindung die folgende Constitution an:

```
          OH            OH
     OH/\OH       OH/\OH
       |  |         |  |
       \/OH         \/----O
        |            |    |
 CH3.C-----------C.CH3    |
        |            |    |
       CH2---------C.H    |
                     |    |
                     CO----
```

Zur Verwandlung dieser Cumarinderivate in Cumarsäurederivate wurde das β-Methyltrioxymethylcumarin mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd und Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 90 bis 100° erwärmt. Das Resultat dieses Versuchs war jedoch ungünstig. Wenn dagegen 3 Mol. Kaliumhydroxyd und 3 Mol. Methyljodid, d. h. 5 g des Cumarinderivates als Pulver, 15 g einer 24 proc. Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Methylalkohol und 9 g Methyljodid, verwendet werden, so entstehen die beiden erwarteten, isomeren *Methylester* der *β-Methyltetraoxymethylzimmtsäure*, die sich durch ihre Löslichkeit in Petroläther unterscheiden. Der eine krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 77,5 bis 78°, der andere in Nädelchen vom Schmelzp. 68°. Die den Estern entsprechenden *β-Methyltetraoxymethylzimmtsäuren* werden durch Verseifen der Ester mit 10 proc. Kalilauge erhalten. Dieselben krystallisiren aus verdünntem Alkohol in mefsbaren Prismen, die dem ersten Ester entsprechende Säure schmilzt bei 148 bis 149° und die andere bei 132 bis 133°. Die Säure vom Schmelzp. 148° löst sich leicht in Alkalicarbonat und wird aus dieser Lösung wieder mit Salzsäure gefällt, wobei dieselbe theilweise in die andere Säure übergeht. Die Säure vom Schmelzp. 132 bis 133° lagert sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren in die hochschmelzende Säure um. Die Oxydation der beiden Säuren mit Permanganat und Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung war resultatlos, da die Verbindungen nicht verändert wurden. Die Reductionsproducte der Säuren sollen in einer späteren Mittheilung beschrieben werden. *K.*

Emerich Selch. Ueber das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe [1]. — Die Oxydation des Diresorcins selbst, sowie seines Tetracetylderivats führen zu keinen

[1]) Monatsh. Chem. 14, 1—7.

greifbaren Resultaten; diejenige des Tetraäthyläthers mittelst Chromsäure und Essigsäure ergab in minimalen Quantitäten eine Säure, die nach Schmelzpunkt (97 bis 98°), Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Natriumcarbonat vielleicht die *1-2-4-Diäthoxybenzoësäure* sein kann. Durch Eintragen von Diresorcin in Schwefelsäure bei 150 bis 160° jedoch gelangt man zu einer *Monosulfosäure*, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist und seideglänzende Nadeln bildet, die bei 300° noch unverändert sind. Ihr *Tetracetylderivat* sieht ihr äufserlich ganz ähnlich aus. Es schmilzt bei 256°. Durch Jodwasserstoff im Rohr wird die Säure nicht reducirt. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führt das Diresorcin in eine *Disulfosäure* über, die, da sie zu leicht in Wasser löslich ist und bei Reinigungsversuchen verschmiert, nicht isolirt werden konnte, sondern nur als Baryumsalz erhalten wurde (mit 4 Mol. Wasser). Auch in Form ihres Tetracetylderivats liefs sich die Säure nicht abscheiden. *Ldt.*

W. v. Miller und G. Rohde. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffes[1]. — Die erste bedeutende Untersuchung über den Cochenillefarbstoff ist von Warren de la Rue 1847 ausgeführt. Derselbe stellte die Carminsäure rein dar und wies nach, dafs der Stickstoff, den frühere Autoren in derselben angenommen hatten, auf Verunreinigungen beruhe. Durch Oxydation der Carminsäure mit Salpetersäure erhielt jener Forscher die Nitrococcussäure, die von Liebermann und van Dorp als Trinitrocresotinsäure erkannt wurde, der die von Kostanecki und Niementowski durch Synthese bewiesene Formel

```
          CH3
    NO2 /    \ NO2
        |    |
    OH  \    / COOH
          NO2
```

zukommt. Die Annahme von Hlasiwetz und Grabowski, dafs in der Carminsäure de la Rue's, ebenso wie in dem pflanzlichen Farbstoffe ein Glucosid vorliege, das sich in Zucker und einen neuen Farbstoff, das Carminroth, spalten läfst, beruht nach der Untersuchung der Verfasser auf einem Irrthum. Durch Schmelzen mit Kali erhielten Hlasiwetz und Grabowski aus der Carminsäure das Coccinin. Dieses liefert bei der Destillation mit Zinkstaub ebenso wie das von Liebermann und van Dorp aus dem Carminroth hergestellte Ruficoccin einen Kohlenwasserstoff (an-

[1]) Ber. 26, 2647—2672.

scheinend der Anthracenreihe angehörig), den Fürth auch bei der Destillation des Carmins erhielt. Will und Leymann (Ber. 18, 3180) erhielten bei der Einwirkung von Brom auf Carminrothlösung zwei krystallisirte Bromüre, aus denen neben anderen Abbauproducten eine Methyldibromoxyphtalsäure der Formel

CH_3
Br COOH
OH COOH
Br

gewonnen werden konnte. Verfasser untersuchten zunächst die Bromüre auf ihre Zusammensetzung. Dem α-Bromür geben Will und Leymann die Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$, dem β-Bromür dagegen $C_{11}H_5Br_3O_4$. α-Bromür erinnert in seinem Verhalten gegen Kalilauge lebhaft an Phenylhydrinden, wie Verfasser früher gezeigt haben (Ber. 25, 2095). Zieht man den Complex $C_7Br_2H_4O$, wie er sich in der Methyldibromphtalsäure

CH_3
Br
OH
Br

findet, von der Formel des α-Bromürs ab, so bleibt der Rest $C_3Br_2O_2$. Da nun zwei von den Kohlenstoffatomen dieses Restes in Orthostellung an dem obigen Benzolkern sitzen, so kommt man zu einer der drei folgenden Indonformeln:

CH_3
Br CO — CO — CBr_2
OH CBr_2 — CO — CO
Br CO — CBr_2 — CO
I. II. III.

Nach der Formel der Methyldibromoxyphtalsäure läfst sich nicht zwischen diesen drei Formeln entscheiden. Gelingt es dagegen, aufser jener Säure noch ein gebromtes Methanderivat zu erhalten, so ist Formel II und III ausgeschlossen. Zinke hat bereits solche Sprengungen von Indonderivaten vorgenommen, wo er neben Phtalsäure Bromoform erhielt. Durch Sodalösung erhielten Verfasser eine analoge Sprengung des α-Bromcarmins in Methyldibromoxyphtalsäure und Bromoform, so dafs die Formel I für das α-Bromcarmin feststeht. Dabei entstand ein purpurrother Farbstoff, der durch Verkettung von zwei Indonmolekülen zu

Stande kommt. Das β-Bromcarmin geht durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung unter Kohlensäureabspaltung in das α-Bromür über. Eine Indoncarbonsäure kann die β-Verbindung nicht sein, da sie sich durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung nicht esterificiren läfst. Nach Zinke's Untersuchungen kann ein Indonderivat auch ein Abbauproduct eines Naphtochinonderivates sein, da ferner β-Bromcarmin grofse Aehnlichkeit mit Bromoxynaphtachinon hat, so läfst sich β-Bromcarmin als α-Naphtachinonderivat auffassen. In verdünnter Sodalösung mit Brom oxydirt, entstand aus dem β-Bromür die Säure

CH_3
Br — C(OH)COOH
OH — CBr
Br CO

die bei weiterer Oxydation mit Brom in Sodalösung oder mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in α-Bromcarmin übergeht. Ferner läfst sich β-Bromcarmin mit Zinkstaub in alkalischer Lösung zu einem Hydrochinon reduciren, das in Form seiner Acetylverbindung analysirt werden konnte. Man hat demnach für das β-Bromcarmin eine der beiden Formeln anzunehmen:

CH_3 O / Br — OH / OH — Br / Br O oder CH_3 O / Br — Br / OH — OH / Br O

Die Carminsäure ist demnach ein Derivat des Methyldioxy-α-naphtochinons. Hiermit stimmt der chemische Charakter der Substanz vollkommen überein. Dieselbe enthält anscheinend 2 Mol. Wasser in Hydratform fest gebunden, so dafs ihre Constitutionsformel folgendermafsen aussieht:

OH OH / CH_3 / H — OH / OH — H / H / OH OH bezw. OH OH / CH_3 / H — H / OH — OH / H / OH OH

Durch Bromirung von Ruficoccin in 50proc. Essigsäure erhielten Verfasser das α-Bromcarmin. Der Kohlenwasserstoff aus Ruficoccin ist daher kein Anthracen-, sondern ein Naphtalinderivat, etwa ein Dimethyl-i-dinaphtyl. Behufs synthetischer Darstellung

der Carminsäure wäre 2-6- resp. 3-6-Dioxynaphtochinon herzustellen. Ersteres könnte man von 2-6-Dioxynaphtalin ausgehend darzustellen versuchen. Auch von der vorläufig noch unbekannten Verbindung aus

H OH
H NO₂
OH H
NO

könnte man nach Analogie der Naphtalinsäuredarstellung durch Gräbe und Ludwig bezw. Merz zu dem gewünschten Körper gelangen. — *Identitätsnachweis von Carminsäure und Carminroth.* Beide Farbstoffkörper wurden nach den für dieselben gegebenen Vorschriften dargestellt. Die Elementaranalyse ergab die gleiche Zusammensetzung. Bei der versuchten Spaltung der Carminsäure war niemals eine Aenderung in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zu bemerken. 20 g Carminsäure wurden mit 200 g 10proc. Schwefelsäure gekocht, die Lösung etwas verdünnt, und das Wasser wieder abdestillirt. Im Destillat liefs sich Ameisensäure nachweisen. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure mit Barythydrat wurde der Farbstoff mit Bleizucker ausgefällt, und die Carminsäure aus dem Lack durch Schwefelsäure freigemacht und gereinigt. Sie war unverändert geblieben. Das Filtrat vom Bleiniederschlage enthielt keton- oder aldehydartige Producte von zersetzten Antheilen der Carminsäure. Jedenfalls lag kein Spaltungsproduct eines Glucosids vor. *Bru.*

Hermann Schunk. Prüfung der Cochenille auf Tyrosin und Leucin. — Nach dem Verfahren von Warren de la Rue konnten aus 7 kg Cochenille circa 100 g Tyrosin, also etwa 1,4 Proc., gewonnen werden. Leucin wurde nicht erhalten. Die Darstellung von α- und β-Bromcarmin geschah nach der Vorschrift von Will und Leymann; α-Bromür entstand in einer Ausbeute von 30 Proc. Dasselbe scheidet sich reiner ab, wenn man 5proc. Lösung des sog. Carminroths anwendet. Schmelzpunkt des α-Bromürs 248 bis 249°. Ausbeute an β-Bromür 8 bis 10 Proc.; Schmelzpunkt desselben 238° (nach Will und Leymann 232°). — *Spaltung des α-Bromcarmins durch Sodalösung.* Neben Bromoform und Methyldibromoxyphtalsäureanhydrid (Schmelzp. 196 bis 196,5°) entsteht hauptsächlich ein purpurner Farbstoff von sauren Eigenschaften. — *Ueberführung von β-Bromcarmin in α-Bromcarmin.* Versetzt man die essigsaure Lösung des β-Bromcarmins mit überschüssigem Brom, so

findet directe Ueberführung statt. Will man dagegen die als Zwischenproduct auftretende Indoucarbonsäure isoliren, so übergiefst man β-Bromcarmin mit sehr verdünnter Sodalösung und läfst unter Kühlen die berechnete Menge Bromwasser zufliefsen. Nach dem Ansäuern filtrirt man rasch vom unzersetzten β-Bromcarmin ab und läfst krystallisiren. Weifse Nädelchen (3 Mol. Krystallwasser); Schmelzp. 106° (unter Wasserabspaltung). Durch Ausäthern des Filtrats erhält man eine Säure, die bei 138° schmilzt und Krystalläther enthält. — *Reduction des β-Bromcarmins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.* Die Acetylverbindung des entstehenden Hydrochinons (Schmelzp. 206°) ergab bei der Analyse Zahlen, die für ein völlig acetylirtes Hydrochinon stimmen. Löst man das Hydrochinon in Natronlauge, so scheidet sich an der Luft ein röthliches, krystallinisches Natriumsalz ab, das, mit Salzsäure angesäuert, gelbe Nadeln (Schmelzp. 262 bis 263°) liefert, die wahrscheinlich das Chinon des β-Bromcarmins sind. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Alkali erhielten Verfasser nicht den von Will und Leymann angedeuteten Farbstoff, der beim Stehen der ätherischen Lösung des Reductionsproductes sich bilden soll. Die Lösung wurde dunkelroth, entsprechend der durch Luftsauerstoff wieder oxydirten Lösung des Hydrochinons. *Bru.*

Alkohole.

P. Genvresse[1]) stellte Sulfone des Benzylalkohols und der Benzoësäure dar. Von dem durch Behandeln von Toluol mit Schwefelsäureanhydrid gewonnenen Toluolsulfon ausgehend, stellte er durch Versetzen desselben (1 Mol.) bei 160 bis 180° mit Brom (2 Mol.) das *Dibromhydrin des Sulfons des Benzylalkohols* (*Brommethylbenzolsulfonbrommethylbenzol*), $SO_2(-C_6H_4CH_2Br, -C_6H_4CH_2Br)$, dar. Dasselbe bildet kleine, weifse, bei 108° schmelzende, in Alkohol und Chloroform lösliche Krystalle und wird durch Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von Pottasche in das *Sulfon des Benzylalkohols*, $SO_2(-C_6H_4CH_7OH, -C_6H_4CH_2OH)$, übergeführt, welches in schönen, in Alkohol und kaltem Wasser leicht, in siedendem Wasser sehr leicht löslichen, bei 156° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen des Dibromhydrins des Benzyl-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 707.

alkoholsulfons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man das weiſse, in Alkohol sehr wenig, in Alkalien sehr leicht, in Wasser nicht lösliche Krystalle bildende *Sulfon der Benzoësäure*, $SO_2(-C_6H_4COOH, -C_6H_4COOH)$. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_8O_6Ag_2S$, desselben ist ein weiſser, am Licht sich nicht verändernder Niederschlag. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Kupferacetat entsteht ein mattgrüner Niederschlag. *Wt.*

H. Fournier. Sur le phénylallylcarbinol [1]. — Durch Uebertragen der Reaction von Kuwschinow auf aromatische Aldehyde ist Verfasser zu einem aromatischen secundären Alkohol, dem Phenylallylcarbinol, gelangt. Er läſst ein Gemisch von Benzaldehyd (40 g), Allyljodid (72 g) und absolutem Aether (140 g) langsam auf Zinkspäne (30 g) tropfen. Anfangs wird schwach erwärmt, dann geht die Reaction von selbst weiter. Nach Beendigung wird Wasser und Salzsäure zugegeben, die Aetherlösung abgehoben, mit Bisulfit ausgeschüttelt, mit Soda und Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird destillirt und liefert eine bei 228 bis 229° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von der Dichte 1,004 bei 18°. Sie ist wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult liegt *Phenylallylcarbinol*, $C_6H_5CHOH.C_3H_5$, vor. Es addirt zwei Atome Brom. Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken wasserentziehend ein, mit Essigsäureanhydrid entsteht dagegen der Essigester, der bei 239 bis 240° siedet und bei 18° die Dichte 1,015 hat. *Ldt.*

W. Fahrion. Ueber den Cholesteringehalt der Thrane [2]. — Im Leberthran fand Jean [3] 6 Proc. einer unverseifbaren Substanz, die eine Cholesterinreaction gab. Um den Zweifel zu beseitigen, ob es nicht von den Verunreinigungen stammen könnte, hat Fahrion eine Reihe von reinen Thranen auf die Anwesenheit der unverseifbaren Substanz (Cholesterin) geprüft. Er hat zu den quantitativen Bestimmungen die Methode von Hoenig und Spitz [4] angewendet. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 600—601. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 140—141. — [3] Monit. scientif. 7, 892. — [4] Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 567.

Bezeichnung des Thranes	Proc. Unverseifbares	Bezeichnung des Thranes	Proc. Unverseifbares
Dampfmedicinalthran . . .	0,61	Fischthran	0,82
„ . . .	0,64	Fischthran, Levantiner . .	1,43
„ . . .	0,98	Japanfischthran	0,56
Officineller Leberthran . .	0,54	„	0,65
„ „ . .	1,08	„	1,44
„ „ . .	1,44	Sardinenthran	0,62
Technischer gelbblanker Dorschthran	0,63	„	0,66
		Walfischthran, norwegischer	0,65
Technischer gelbblanker Dorschthran	1,18	„ „	1,26
		„ „	1,37
Englisches Codoil	2,62	Robbenthran, Astrachaner .	0,49
Braunblanker Dorschthran .	1,82	„ „	1,50
„ „ .	2,23	Haifischthran	0,93
„ „ .	2,68	„	1,24
Schwed. Dreikronenthran .	1,40	„	4,44
Fischthran	0,61	Haifischthran, gedämpft . .	5,27

Wr.

H. Hirzel. Adeps Lanae. Reines neutrales Wollfett[1]). — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung wird der Unterschied zwischen dem 25 Proc. Wasser enthaltenden *Lanolin* und dem reinen *wasserfreien Wollfett*[2]) dargelegt, für welches der Name *Lanaïn* vorgeschlagen wird. Letzteres ist von mattgelber Farbe, etwas durchscheinend, vollkommen neutral und luftbeständig, leicht löslich in Benzin, Chloroform, Aether, Aceton, schwer in Alkohol, nur durch alkoholische Alkalilösungen verseifbar. Es enthält nur eine Spur freier Fettsäure (Säurezahl 0,45 bis 0,56)[3]), ist völlig frei von Seifen, Glyceriden und freiem Glycerin, von schwefelhaltigen und ammoniakalischen Verunreinigungen, fast frei von Wasser (0,70 Proc.). Weiteres von chemischem Interesse enthält der Artikel nicht. *S.*

G. Vulpius. Ueber ein neues Wollfett[4]). — Das rohe Wollfett enthält als Verunreinigung bis zu 30 Proc. des Gesammtgewichtes freie Fettsäuren, die bisher nur schwierig zu entfernen waren. Ausführlich wird eine neue Methode beschrieben, nach

[1]) Apoth.-Zeitg. 8, 57—58; Chem. Centr. 64, I, 574—575. — [2]) Hergestellt von der „Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei“ in Bremen. — [3]) Also doch nicht „vollkommen neutral“. — [4]) Pharm. Centr.-H. 34, 367—371; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 334.

welcher eine Bremer Fabrik die Reinigung des gewöhnlichen Wollfettes mit Erfolg ausführt. Das neue Wollfett ist mattgelb, von schwachem, aber nicht unangenehmem Geruch, in Aether und Chloroform leicht löslich, wenig löslich dagegen in kochendem Alkohol. Der Aschengehalt beträgt 0,05 Proc. und besteht gröfstentheils aus Fe_2O_3. Das Präparat erwies sich in noch höherem Grade frei von Säure und Base, als es bisher verlangt wurde; Glycerin und Ammonsalze konnten darin nicht nachgewiesen werden. *Hz.*

Edm. Ehrmann. Ueberblick über Farbstoffe [1]). — Verfasser beabsichtigt, hinsichtlich der Darstellung und Verwendung der Farbstoffe, alle drei Monate eine Uebersicht über die auf diesem Gebiete stattgefundenen Entdeckungen zu geben. Erwähnt werden zunächst die Tri- und Diphenylmethanderivate. *K.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane [2]). — Die tetraalkylirten Diamidobenzhydrole werden längere Zeit mit der zehnfachen Menge 30 proc. Bisulfitlösung gekocht. Es löst sich das Hydrol allmählich unter Bildung des Natronsalzes der Tetraalkyldiamidodiphenylmethansulfonsäure auf, aus dem durch Mineralsäuren die freie Sulfosäure als sandiges, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver gefällt wird. Die Sulfosäure erleidet beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure keine Veränderung, dagegen bewirkt concentrirte Schwefelsäure Zersetzung in Hydrol und schweflige Säure. *K.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane [3]). — Im Verfahren des Hauptpatentes Nr. 67434 (vergl. vorstehendes Ref.) kann das Alkalibisulfit auch durch freie schweflige Säure ersetzt werden. Zu diesem Zwecke wird das Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit einer Lösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade behandelt, event. unter Einleiten von SO_2. Aus der Flüssigkeit erhält man die Methansulfosäure durch Eindampfen oder deren Alkalisalze durch Aussalzen der mit Alkali neutralisirten Lösung. *K.*

J. R. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung blaurother, schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen [4]). — Die Farbstoffe entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, auf alkylirte Diamidodiphenylmethan-

---

[1]) Bull. soc. chim. 9, 393—400. — [2]) Ber. 26, 464; D. R.-P. Nr. 67434. — [3]) Ber. 26, 920; D. R.-P. Nr. 69948. — [4]) Ber. 26, 211; D. R.-P. Nr. 65739.

derivate. Es werden zur Darstellung 2 kg des Methanderivates in eine Auflösung von 2 kg Schwefelblumen in 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und zwei Stunden bei 30 bis 35° durchgerührt. Aus der wässerigen Lösung wird mit Kochsalz und Chlorzink der Farbstoff gefällt. Seide und tannirte Baumwolle werden in neutralem Bade lebhaft rothviolett gefärbt ohne Fluorescenz. Einen Wollfarbstoff erhält man aus Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethan. Dem Farbstoff aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan kommt folgende Formel zu:

$$(CH_3)_2NC_6H_3\langle{}^{CH}_{S}\rangle C_6H_3N.(CH_3)_2Cl.$$

K.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Auramin[1]). — An Stelle von Schwefel können in dem Verfahren des Hauptpatentes[2]) auch andere wasserstoffbindende Substanzen und Oxydationsmittel Verwendung finden, z. B. Chinone, aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrophenole oder Nitroaniline. Hiernach wird ein auf 130 bis 180° erhitztes Gemisch von Diamidodiphenylmethanbase oder dessen Hydrols bezw. Thiohydrols mit einem Ueberschufs der genannten Oxydationsmittel in einem Strom von trockenem Ammoniakgas behandelt. *K.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan[3]). — Das in der Ueberschrift genannte Methanderivat wird durch Condensation von Formaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin unter Mithülfe von Salzsäure hergestellt. Diese Verbindung bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 86 bis 87°. Dieselbe wird an Stelle des in dem Verfahren des Patentes Nr. 53614[4]) angegebenen Tetramethyldiamidodiphenylmethans verwendet. Der auraminartige Farbstoff krystallisirt aus Amylalkohol in Blättchen, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rein gelb mit grünem Stich. *K.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Diäthyldiamidodi-o-tolyl-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 998; D. R.-P. Nr. 70908. — [2]) D. R.-P. Nr. 53614 und Ber. 24, 177, 848. — [3]) Ber. 26, Ref. 465; D. R.-P. Nr. 67478. — [4]) Ber. 24, 177.

methan [1]). — Das im vorstehenden Referate angegebene symmetrische Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan kann durch die entsprechende Aethylverbindung ersetzt werden. Diese Aethylverbindung wird durch Condensation von Monoäthyl-o-toluidin mit Formaldehyd dargestellt und bildet schwach gelbliche Tafeln, Schmelzpunkt 92 bis 93°. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Kochende Mineralsäuren zersetzen den Farbstoff unter Ammoniakabspaltung. Durch Reduction entsteht Ammoniak und Diäthyldiamidotolylhydrol. *K.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben, basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodiphenylmethan [2]). — Auch symmetrisches Dimethyldiamidodiphenylmethan kann durch Verschmelzen mit Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak in einen Auraminfarbstoff übergeführt werden, der wie die beiden in den vorstehenden Referaten erwähnten Farbstoffe Baumwolle etwas grünstichiger als das gewöhnliche Auramin färbt. Das Methanderivat entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit Monomethylanilin und bildet weifse Tafeln, Schmelzp. 56 bis 57°. Der Farbstoff bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches gelbes Pulver. Verdünnte Säuren bewirken Spaltung in Ammoniak und Keton. Durch Reduction entsteht eine Leukoverbindung. *K.*

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. Verfahren zur Darstellung benzylirter Diamidodiphenylmethanbasen [3]). — Bei längerem Erhitzen von Tetramethyl- bezw. -äthyldiamidodiphenylmethan mit Benzylchlorid werden successive. die Alkylgruppen durch den Benzylrest ersetzt. Die Verbindungen lassen sich leicht sulfuriren und finden zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung, wozu sich besonders diejenigen mit ein oder zwei Benzylgruppen eignen. Das Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethan ist ein zähes, in Benzol leicht, in Ligroin schwer, in Alkohol fast gar nicht lösliches Harz. Heifse Salzsäure löst es mit gelber Farbe auf. Ein ähnliches Product entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Benzylchlorid. *K.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung von Diäthoxydiamidodiphenylmethan [4]). — Phenetidin wird mit Formaldehyd unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

---

[1]) Ber. **26**, Ref. 562; D. R.-P. Nr. 68004, I. Zusatz zu Nr. 67478. — [2]) Ber. **26**, Ref. 563; D. R.-P. Nr. 68011, II. Zusatz zu Nr. 67478. Vgl. vorstehendes Ref. — [3]) Ber. **26**, 636; D. R.-P. Nr. 68665. — [4]) Ber. **26**, 969; D. R.-P. Nr. 70402, III. Zusatz zu Nr. 53937; Ber. **24**, 235, 503, 846.

Beim Eingießsen der Reactionsmasse in Wasser fällt das Methanderivat als dickes Oel aus. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. *K.*

E. und H. Erdmann, Halle. Verfahren zur Darstellung von Sultonsulfosäurefarbstoffen der Malachitgrünreihe[1]). — In dem p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrün, das durch Condensation von p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- bezw. Diäthylanilin entsteht, läfst sich mit Hülfe von Alkalisulfit das Halogen durch die Sulfogruppe ersetzen. Aus diesen Nitrosulfosäuren lassen sich durch Reduction die entsprechenden Amidoverbindungen darstellen, die beim Kochen ihrer Diazoverbindung mit Wasser in Oxyleukomalachitgrünsulfosäuren übergehen. Die letzteren werden nun bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in anhydridartige Körper, Sultone, übergeführt, die in Form ihrer Sulfosäuren bei der Oxydation werthvolle blaugrüne Farbstoffe liefern. Die genannten Operationen können auch mit p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd selbst vorgenommen werden. Man erhält so m-Nitro-, m-Amido-, m-Oxybenzaldehyd-p-sulfosäure. Jedes dieser drei Producte läfst sich mit Dimethyl- bezw. Diäthylanilin vereinigen unter Bildung von Leukomalachitgrünsulfosäuren, die mit den betreffenden Umwandlungsproducten des p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrüns identisch sind. *K.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe[2]). — Die in der Patentschrift Nr. 63026[3]) beschriebenen Dinitromonophenyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole werden durch Sulfuriren nach dem im Hauptpatent Nr. 48523[4]) angegebenen Verfahren in echte Säurefarbstoffe übergeführt. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser leicht mit grüner Farbe. *K.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung eines Säurefarbstoffes der Malachitgrünreihe[5]). — Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade von m-Oxybenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure in Anwesenheit von Chlorzink entsteht eine Disulfosäure des Diäthyldibenzyldiamido-m-oxytriphenylmethans, die bei der Oxydation in der Kälte mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelsäuremonohydrat bei 50 bis 60° in eine Tetrasulfonsäure des Car-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 31; D. R.-P. Nr. 64736. — [2]) Ber. 26, Ref. 345; D. R.-P. Nr. 66791. — [3]) Ber. 25, 703. — [4]) Ber. 22, 719; 23, 185—186. — [5]) Ber. 26, Ref. 733; D. R.-P. Nr. 69199.

binols, einen blaugrünen Säurefarbstoff, übergeht. Denselben Farbstoff erhält man auch, wenn die Methandisulfosäure zuerst sulfurirt und dann oxydirt wird. *K.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe [1]). — Zur Darstellung dieser Farbstoffe werden in dem Verfahren des Hauptpatentes [2]) die tetraalkylirten Diamidotriphenylcarbinole durch dialkylirte ersetzt bezw. die Dialkylaniline durch Monoalkylaniline. Die nach der Sulfurirung erhaltenen Dialkyldiamidooxytriphenylmethanfarbstoffe färben Wolle und Seide indigoblau an. *K.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung von m-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol [3]). — Der nach dem Verfahren von Reinglafs [4]) oder aus m-Amidobenzaldehyd mittelst Kupfercyanür dargestellte m-Cyanbenzaldehyd wird mit Hülfe von Chlorzink mit Dimethylanilin condensirt. Das entstandene Product liefert bei der Oxydation einen werthvollen grünen Farbstoff der Triphenylmethanreihe. Derselbe löst sich in heifsem Wasser auf und zeigt auf der Faser dieselbe Nüance wie die aus gechlorten Benzaldehyden hergestellten analogen Farbstoffe. *K.*

A. Rosenstiehl. Untersuchungen über die sauren Salze und über die Constitution der Farbstoffe der Rosanilingruppe [5]). — Das nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellte saure Chlorhydrat des Rosanilins enthält weniger Cl, als 4 At. im Molekül entspricht, aber immer mehr Cl, als für 3 At. nöthig ist. Nur ein einziges dieser Salze, das Bromhydrat des Hexamethylrosanilinvioletts, kann durch Verdampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade rein erhalten werden. Die anderen Verbindungen dieser Art sind auf nassem Wege noch nicht dargestellt worden. Die Chloride und Bromide der Farbstoffe absorbiren jedoch unter Erwärmung trockenes Chlor- oder Bromwasserstoffgas. Zur Verhütung des Schmelzens wird dem Gase trockene Luft beigemischt. Wenn man nun diese übersättigten Farbstoffe zwei bis drei Tage im Vacuum über H_2SO_4 stellt, so erhält man Verbindungen von constanter Zusammensetzung. Diese mehrsäurigen Salze zeigen nicht mehr das für diese Farbstoffe charakteristische metallische Aussehen. Die sauren Salze des Rosanilins sind wenig beständig, da sie sich nach wenigen Tagen in Wasser nicht mehr vollständig lösen. Die Methylderivate scheinen beständiger zu

---

[1]) Ber. 26, Ref. 1027; D. R.-P. Nr. 71156. — [2]) D. R.-P. Nr. 46384; Ber. 22, 213 und D. R.-P. Nr. 50286; Ber. 23, 186. — [3]) Ber. 26, Ref. 984; D. R.-P. Nr. 70537. — [4]) Ber. 24, 2422. — [5]) Compt. rend. 116, 194; Bull. soc. chim. 9, 117—129.

sein. Die wässerige Lösung dieser Salze besitzt die Farbe der ursprünglichen Farbstoffe. Läfst man die Salze aber an feuchter Luft liegen oder legt man dieselben in dünner Schicht auf eine weifse Unterlage, dann erkennt man die Farbe, so erscheint das saure Salz des Violetts grün und die Salze des Fuchsins und des Malachitgrüns gelb. Aus den Analysenresultaten der Salze ist zu ersehen, dafs die Triaminotriphenylcarbinole saure Salze bilden, die 4 At. Brom oder Chlor einschliefsen, während das tetramethylirte Diaminotriphenylcarbinol Salze liefert mit 3 At. Cl oder Br. Verf. zieht aus diesen festgestellten Thatsachen den Schlufs, dafs die Farbstoffe der Rosanilingruppe Ester der aromatischen tertiären Aminoalkohole sind. *K.*

A. Miolati. Zur Kenntnifs des Parafuchsins [1]. — Verfasser hat die molekulare Leitfähigkeit des salzsauren Pararosanilins bestimmt und dabei ermittelt, dafs in einer Lösung von p-Fuchsin das Chlor als Ion vorhanden ist, was von einer elektrolytischen und nicht von einer hydrolytischen Dissociation bedingt ist. Diese Thatsachen sprechen mehr zu Gunsten der Fuchsinformeln von Fischer und Nietzki als der von Rosenstiehl. Von den Salzen des p-Rosanilins ist nur das einsäurige in wässeriger Lösung beständig, während schon das zweisäurige fast vollkommen hydrolytisch gespalten ist. Die Leitfähigkeit einer Lösung eines Moleküls p-Fuchsin und eines Moleküls Salzsäure nimmt mit der Verdünnung bedeutend zu, da in diesem Falle die hydrolytische Dissociation vorherrscht. *K.*

L. Cassella, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Homologen [2]. — Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, dafs der Methankohlenstoff nicht, wie gewöhnlich, durch Zerstörung complicirter Moleküle geliefert wird, sondern in einem seiner einfachsten Derivate unmittelbar in Reaction tritt. Es wird dies durch Zusatz von Methylschwefelsäure zur Fuchsinschmelze erreicht. Die Reaction verläuft glatt und die Ausbeute an Farbstoff ist sehr grofs, da nur in geringer Menge Nebenproducte entstehen. Die Schmelze wird wie üblich angesetzt. Nitroverbindungen und Arsensäure dienen als Oxydationsmittel. *K.*

L. Cassella u. Co., Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Homologen [3]. — An Stelle von

---

[1] Gazz. chim. ital. 23, II, 18; Ber. 26, 1788. — [2] Ber. 26, Ref. 461; D. R.-P. Nr. 67128. — [3] Ber. 26, 634; D. R.-P. Nr. 68464, Zusatz zu Nr. 67128, vgl. vorstehendes Ref.

Methylschwefelsäure (vgl. vorstehendes Referat) kann Methylalkohol verwendet werden. Die Schmelze mufs dann im geschlossenen Gefäfs vorgenommen werden. Unter diesen Bedingungen bleibt die Schmelze dünnflüssig und die Ausbeuten sind grofs. Als Beispiel ist angeführt: 150 kg o-Toluidin, 300 kg Arsensäure. 8 kg Methylalkohol werden 12 Stunden im Autoclaven auf 160° erhitzt. Aus der Reactionsmasse entfernt man das unveränderte Toluidin mit Wasserdampf, löst hierauf den Rückstand in 2000 Liter Wasser und fällt das Rohfuchsin mit Chlornatrium. *K.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen[1]). — Bekanntlich lassen sich die alkylirten Diamido- und Triamidotriphenylmethane leicht und vollständig, im Gegensatz zu den nichtalkylirten Derivaten, durch Oxydation in die entsprechenden Carbinole bezw. Farbstoffe verwandeln. Die Umwandlung der letzteren in Farbstoffe gelingt jedoch ebenso leicht, wenn man die Methanbasen (Leukaniline) in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie Aceton oder Methyläthylketon, dem vorher, gleichzeitig oder nachher das zum Ausfällen des Fuchsins dienende Kochsalz in wässeriger Lösung oder unter Zugabe einer entsprechenden Wassermenge zugesetzt wird, löst und diese Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Mangansuperoxyd, und einer organischen Säure, wie Essig-, Wein- oder Oxalsäure, behandelt. *K.*

L. Bouveault. Ueber die Darstellung des Triphenylacetonitrils und des Triphenylcarbinols[2]). — Verfasser verwendet zur Darstellung der in dem Titel genannten Verbindungen das *Triphenylbrommethan*, das nach Allen und Köllicker[3]) durch Einwirkung von Brom auf geschmolzenes und auf 130° erhitztes Triphenylmethan erhalten wird. Dieses Bromderivat geht bei der Einwirkung von Quecksilbercyanid unter den Bedingungen, wie sie von E. und O. Fischer bei der Einwirkung des Cyanides auf Triphenylchlormethan eingehalten wurden, in *Triphenylacetonitril* über. Die Ausbeuten sind befriedigend. Die Abspaltung des Halogens unter Bildung des Triphenylcarbinols kann sehr viel leichter mit Hülfe einer Sodalösung bewirkt werden, als durch Wasser allein, wie es Hemilian[4]) angiebt. *K.*

Emil Fischer und Walter Jennings. Ueber die Constitution des Hydrocyanrosanilins und des Fuchsins[5]). — Die Ver-

---

[1]) Ber. 26, 997; D. R.-P. Nr. 70905. — [2]) Bull. soc. chim. 9, 373. — [3]) Ann. Chem. 227, 107. — [4]) Ber. 7, 1206. — [5]) Ber. 26, 2221—2225.

fasser haben mit Hülfe der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode das Hydrocyanpararosanilin in Triphenylacetonitril übergeführt und somit bewiesen, dafs dieser Base die folgende Constitution $(NH_2C_6H_4)_3 . C . CN$ zukommt. Dieses Resultat liefert einen weiteren Beitrag für die Beurtheilung der verschiedenen für das Fuchsin aufgestellten Formeln. Rosenstiehl betrachtet bekanntlich das Fuchsin als den Chlorester eines tertiären Alkohols und giebt ihm die Formel $(NH_2 . C_6H_4)_3 . C . Cl$. Hiernach müfste wegen der grofsen Aehnlichkeit, die gleichconstituirte Chlor- und Cyanverbindungen zeigen, auch eine gewisse Uebereinstimmung zwischen dem Fuchsin und dem Hydrocyanrosanilin zu constatiren sein, was jedoch nicht der Fall ist. Denn Fuchsin ist gefärbt, in Wasser löslich, durch Basen leicht zersetzbar und hat alle Eigenschaften eines Salzes, während Hydrocyanrosanilin farblos, in Wasser unlöslich, gegen Alkalien ganz beständig und ein Analogon des Leukanilins ist. Diese Unterschiede, sowie die Beziehungen des Fuchsins zur Rosolsäure finden durch die Rosenstiehl'sche Formel keine Erklärung. Dagegen lassen sich mit der von Nietzki aufgestellten chinoiden Formel alle thatsächlichen Beobachtungen in Einklang bringen. Die beiden von Fischer und von Nietzki aufgestellten Formeln stehen ja auch in derselben Beziehung zu einander, wie die für das Chinon gebräuchlichen Peroxyd- und Diketonformeln. Der von Rosenstiehl gegen die Fischer'sche Formel geltend gemachte Einwand, dafs die primären Salze noch 3 Mol. HCl zu binden vermögen, wird durch die Thatsache hinfällig, dafs das Fuchsin eine ungesättigte Verbindung ist und in Folge dessen Halogenwasserstoff auch in anderer Weise als durch Vermittelung von basischen Gruppen anlagern kann, wie z. B. das Chinon auch leicht Chlorwasserstoff addirt. Die Constitution dieser Salze des Rosanilins mit 4 Mol. HCl ist vorläufig noch nicht sicher festgestellt, doch scheint die von Rosenstiehl angenommene, $(HCl . NH_2 . C_6H_4)_3 . C . Cl$, die am wenigsten wahrscheinliche zu sein, da die Verbindung dann dem Hydrochlorat des Hydrocyanrosanilins ähnlicher sein müfste. Die Verfasser haben ferner die Diazoverbindung des Rosanilins in Triphenylcarbinol übergeführt, womit die von E. u. O. Fischer für das Diazochlorid angenommene Formel $(Cl . N_2 . C_6H_4)_3C . OH$ bewiesen ist. Zur Darstellung des Triphenylacetonitrils wurde Hydrocyanpararosanilin in rauchender Salzsäure und absolutem Alkohol gelöst und nach starkem Abkühlen allmählich mit Natriumnitrit diazotirt. Nach etwa einer Stunde wurde die Mischung dann mit Kupferpulver versetzt, nach Beendigung der

Stickstoffentwickelung filtrirt und schliefslich die gelbgrüne Lösung auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erhitzt. Das abgeschiedene Oel wurde hierauf mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbbraunes zähes Oel. Aus der Lösung desselben in Benzolligroin krystallisirt das Nitril in gelben Krystallen aus, die zur Reinigung noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt werden. Das Nitril schmilzt bei 127° und die Ausbeute beträgt 10 Proc. des angewandten Hydrocyanrosanilins. Zur Ueberführung des Pararosanilins in Triphenylcarbinol wurde in derselben Weise verfahren. Das Product schmolz bei 159 bis 160° und die Ausbeute betrug 5 Proc. des angewandten Fuchsins. *K.*

Prud'homme und C. Rabaut. Constitution der Fuchsinfarbstoffe [1]). — Wenn man in der Kälte trockenes Ammoniak über trockenes Fuchsin leitet, so wird von 1 Mol. des letzteren zunächst 1 Mol. Ammoniak unter Purpurviolettfärbung und schliefslich 2 Mol. Ammoniak unter Hellcarminrothfärbung fixirt. Beim Erwärmen des Productes oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das absorbirte Ammoniak vollkommen und die Farbenänderungen vollziehen sich im umgekehrten Sinne. Für den Fall, dafs das Fuchsin das Chlorhydrat einer secundären Base wäre, müfste es bei der Einwirkung von Ammoniak zerfallen in NH_4Cl und $(C_6H_4NH_2)_2 . \underline{C . C_6H_4 . N}H$, ferner könnte 1 Mol. Fuchsin nur 1 Mol. Ammoniak aufnehmen und schliefslich müfste sich Fuchsin, weil das Anilinchlorhydrat durch Ammoniak unter grofser Wärmeentwickelung zersetzt wird, noch leichter zerlegen lassen. Das Hexamethylviolett verhält sich analog. Die canthabecause ridengrünen Krystalle geben nach Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak ein indigoblaues und nach Aufnahme des zweiten Moleküls Ammoniak ein grauviolettes Product. Verfasser betrachtet diese erwähnten Substanzen als molekulare Verbindungen analog denen, welche das Ammoniak mit wasserfreien Metallchloriden bildet, und findet in den Ergebnissen eine Stütze für die von Rosenstiehl aufgestellte Fuchsinformel $(C_6H_4NH_2)_3 . C . Cl$ [2]). *K.*

A. Rosenstiehl. Ueber die Constitution des Fuchsins [3]). — Verfasser wendet sich an dieser Stelle gegen die Arbeiten von Miolati [4]) und von E. Fischer und Jennings [5]). Die von

[1]) Compt. rend. **117**, I, 40; Bull. soc. chim. 9, 710—714. — [2]) Compt. rend. **116**, 194. — [3]) Bull. soc. chim. 9, 833—847. — [4]) Ber. **26**, 1788. — [5]) Daselbst, S. 2221.



Miolati beobachteten Thatsachen lassen Verfasser zu folgendem Schlufs gelangen: 1. Da die Leitfähigkeit des Fuchsins nicht mit der Verdünnung wächst, findet keine Dissociation statt, d. h. das Fuchsin ist nicht das Salz eines Amins, entsprechend der Formel von Fischer, sondern der Chlorester eines tertiären Alkohols, entsprechend der vom Verfasser vorgeschlagenen Formel. 2. Da die Leitfähigkeit des sauren Salzes mit der Verdünnung wächst, so ist eine Dissociation anzunehmen. Beim Studium der sauren Salze der Fuchsine hat Verfasser festgestellt, dafs diese Salze, obwohl selbst wenig gefärbt, in Wasser die Färbung der correspondirenden Fuchsine erlangen, und dafs sich bei der Concentration der Lösungen letztere krystallisirt abscheiden. 3. Durch die charakteristische Art, wie das Fuchsin den Strom leitet, d. h. schwach und ohne Dissociation, giebt es sich als besondere Verbindung zu erkennen. In der That vereinigt es in seinem Molekül zwei Functionen, wie es in keiner anderen Classe von aromatischen Verbindungen angetroffen wird. Die eine dieser beiden Functionen begünstigt, die andere hindert den Durchgang des Stromes und die schwache Leitfähigkeit entspricht diesen beiden Functionen. Die Leitfähigkeit ist vorhanden, weil das Fuchsin ein Amin ist, die nach Ostwald Leiter sind; die Leitfähigkeit ist aber schwach, weil die Aetherfunction im Fuchsin vorherrscht. Hieraus geht hervor, dafs im Fuchsin die Aetherfunction die Leitfähigkeit erniedrigt, d. h. sie übertrifft die Aminfunction an Stabilität. Daher tritt auch im Rosanilin die OH-Gruppe vor der NH_2-Gruppe in Reaction. Verfasser zieht nun aus den Resultaten von Miolati folgenden Schlufs: 1. Das Fuchsin ist nicht das Salz eines Amins, da es durch Wasser keine Dissociation erfährt. 2. Es leitet nichtsdestoweniger den Strom, was ein Ausnahmefall ist. 3. Rosanilin ist eine starke Base, was Hofmann schon im Jahre 1863 festgestellt hat. 4. Die sauren Salze des Fuchsins werden durch Wasser zersetzt, was durch die Untersuchungen Hofmann's und des Verfassers festgestellt ist. Alle diese Ergebnisse lassen sich durch die vom Verfasser für das Fuchsin angegebenen Formeln erklären. Im zweiten Theile seiner Mittheilung kritisirt Verfasser die Arbeit von Fischer und Jennings und zerlegt seine Entgegnung in drei Abschnitte. 1. Die Frage über die Färbung und Löslichkeit. 2. Die Einwirkung der Alkalien. 3. Den Vergleich mit der Rosolsäure. 1. Mit dem Einwand, dafs dieses Fuchsin wasserlöslich und gefärbt ist, während das Cyanhydratrosanilin unlöslich und ungefärbt ist, verlangen die Autoren Fischer und Jennings, dafs eine chemische Formel

Aufschlufs geben soll über die Löslichkeit der Körper in verschiedenen Lösungsmitteln und ob ein Körper gefärbt ist oder nicht, d. h. dafs sie physikalische Eigenschaften ausdrücken soll. Nach den Angaben von E. und O. Fischer ist die Gruppe $=C.C_6H_4$ die Ursache der Färbung der Fuchsine. Hierbei han-

$\diagdown\!\diagup$
NH

delt es sich aber um eine dreifache Hypothese: Erstens würde das Fuchsin das Chlorhydrat eines Triamins sein, das weder von Hofmann noch von E. und O. Fischer dargestellt werden konnte, und in Wirklichkeit nicht existirt. Zweitens würde es in diesem Amin eine doppelte Bindung geben, die von den Autoren in folgender Weise formulirt wird: $(NH_2C_6H_4)_2 = C.C_6H_4$. Drittens

$\diagdown\!\diagup$
NH

würde diese doppelte Bindung die Ursache der Färbung sein. Diese drei Hypothesen begründen die Autoren Fischer und Jennings wie folgt: Da das Fuchsin gefärbt ist, kann es nicht eine dem Cyanhydrat des Rosanilins gleiche Constitution haben, sondern mufs eine doppelte Bindung besitzen, wie in der obigen Formel ausgedrückt. Aber dieser Begründung mangelt eine experimentelle Unterstützung. Da nun eine Constitutionsformel insbesondere die chemische Eigenschaft ausdrücken soll, so ist die, welche die gröfste Anzahl von Verwandlungen erklären kann, die bessere. 2. Bezüglich der Einwirkung des Alkalis auf Fuchsin und Cyanhydratrosanilin bemerkt Verfasser, dafs die Gruppe $\vdots C-Cl$ nicht mit denselben Eigenschaften ausgestattet sein kann wie die Gruppe $\vdots C.CN$. Das mit dem Kohlenstoff vereinigte Halogen wird um so leichter gegen OH ausgetauscht, je complicirter das Molekül ist. So ist das Chlorid des Triphenylmethans durch Wasser zersetzbar. Demnach ist es nicht auffallend, wenn der amidirte Körper durch Alkali verändert wird. Unter Annahme der Fischer'schen Formel wird der Vorgang wie folgt, ausgedrückt:

$$(NH_2C_6H_4)_2 . \underline{C . C_6H_4NH} . H . \boxed{Cl + K}HO.$$

Das entstehende Hydrat, welches nicht existiren kann, sollte unter Wasserverlust in das Anhydrid $(NH_2.C_6H_4)_2.\underline{C.C_6H_4NH}$ übergehen, aber statt dessen erleidet es eine Umwandlung in Rosanilin, $(NH_2C_6H_4)_3.C.OH$. Wenn man auf die doppelte Bindung indessen verzichtet, läfst sich der Vorgang sehr einfach formuliren ohne jede Umlagerung: $(NH_2.C_6H_4)_3C.\boxed{Cl + K}HO$. Die Ein-

wirkung der Alkalien auf die Gruppe CN hat dagegen einen anderen Effect, denn unter den Bedingungen, unter denen die Einwirkung vor sich geht, findet eine Verseifung statt, wobei aber die Bindung C–C erhalten bleibt und nur der N durch O_2H ersetzt wird. Diese Reaction findet aber erst bei höherer Temperatur statt, bei der sich gleichzeitig CO_2 abspaltet. Der Verfasser erblickt daher in dem Vergleich der Eigenschaften des Cyanhydrates des Rosanilins mit denen des Fuchsins keinen Beweis gegen die von ihm aufgestellte Formel. 3. Hinsichtlich der Beziehungen des Fuchsins zur Rosolsäure bemerkt Verfasser, dafs die Fischer'schen Formeln wohl analoge Structur der genannten Körper erkennen lassen, aber die beiden Verbindungen seien nicht vergleichbar. Denn vom Standpunkt der Autoren würde das Fuchsin, ein Farbstoff, nicht mit dem Rosolsäureanhydrid, das kein Farbstoff ist, verglichen werden können, sondern mit dessen Alkalisalz. Mit Hülfe der Formeln

$$(OHC_6H_4)_3 . C . ONa, \quad I. \; (NH_2 . C_6H_4)_2 . \underline{CC_6H_4 . NH} . HCl,$$
$$II. \; (NH_2C_6H_4)_3 . C . Cl$$

läfst sich dann auch die Analogie des Natriumsalzes des Aurins mit Formel II erkennen. Das Aurin bildet ferner mit Säuren beständige Verbindungen, so mit Salzsäure den Körper $C_{19}H_{15}O_3Cl$. Während nun die Bildung solcher Verbindungen unter Annahme der Fischer'schen Formel nicht gut erklärt werden kann, gelingt dies sehr leicht, wenn man ausgeht von jenen Körpern, wie sie durch die Analyse festgestellt sind. Man hat alsdann das Aurin als $(OH.C_6H_4)_3C.OH$ und das Rosanilin als $(NH_2C_6H_4)_3.C.OH$, d. h. als tertiäre aromatische Alkohole, zu betrachten, die bei der Einwirkung der Salzsäure in die Chloräther $(OH.C_6H_4)_3.C.Cl$ und $(NH_2C_6H_4)_3.C.Cl$ übergehen. Diese Formeln bestimmen die Beziehungen des Aurins zum Fuchsin. Das existenzfähige Anhydrid des Aurins kann mit Recht durch die Formel $(OHC_6H_4)_2$ $.\underline{C.C_6H_4.O}$ dargestellt werden, aber es kann nicht verhindern, dafs das Fuchsin durch die Formel $(NH_2C_6H_4)_3.C.Cl$ ausgedrückt wird. Unter Hinweis auf seine frühere Arbeit über die Bestimmung der Grenze der Sättigung des Fuchsins bemerkt der Verfasser, dafs er das Fuchsin nicht als gesättigte Verbindung angesehen habe. Wenn man das Rosanilin durch $C_{19}H_{17}N_3$ formulirt, so enthalten allerdings Leukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, 2 At. H und das Cyanhydratrosanilin, $C_{19}H_{17}N_3.HCN$, 1 Mol. HCN mehr und diese Körper sind Additionsproducte des hypothetischen Körpers $C_{19}H_{17}N_3$, der aber weder Rosanilin noch Fuchsin ist. Wenn man aber dem

Rosanilin die durch die Analyse festgestellte Formel $C_{19}H_{19}N_3O$ giebt, da es bei keiner Temperatur die Bestandtheile des Wassers verliert, so erkennt man, dafs das Leukanilin 1 At. Sauerstoff weniger enthält und dafs das Cyanhydrat des Rosanilins ein Leukanilin ist, in dem 1 At. Wasserstoff durch CN ersetzt ist. Alle diese Verbindungen sind befähigt, 3 Mol. HCl zu fixiren:

$(HCl.NH_2C_6H_4)_3.C.H$; $(HCl.NH_2C_6H_4)_3C.CN$; $(HCl.NH_2.C_6H_4)_3.C.Cl$.

Die in der Arbeit von Fischer und Jennings enthaltene Anspielung auf die von Nietzki aufgestellte Chinonformel beantwortet Verfasser in Nachstehendem. Wenn das Chinon Salzsäure fixirt, so verliert es die specifische Eigenschaft, die Nietzki zur Erklärung der Färbung gewisser Chinone annimmt, und geht in Monochlorhydrochinon über. Ueberträgt man diese Reaction auf das Fuchsin, so müfste sich ein im Kern chlorirtes Leukanilin bilden:

$$(NH_2C_6H_4)_2:C:C_6H_4:NH + HCl = NH_2C_6H_4:C.H.C_6H_3Cl.NH_2.$$

Wenn man die Fuchsine mit Salzsäuregas behandelt, so verlieren sie aber nichts von ihrem Färbevermögen, da sie sowohl Wasser wie die Gespinnstfaser färben. Die Anlagerung der HCl kann demnach bei den sauren Salzen des Fuchsins nicht in derselben Weise erfolgt sein, wie bei den Chinonen. Verfasser kommt schliefslich zu folgendem Resultat. Das Rosanilin ist ein Alkohol. In Folge dessen kann es bei der Einwirkung von Säuren Aether bilden. Es ist gleichzeitig ein Amin, dessen Salze es bilden mufs. Indem es in seinem Molekül gleichzeitig beide Functionen vereinigt, mufs es mit Säuren zwei Reihen von Verbindungen bilden. von denen die eine die charakteristische Gruppe der Aether und die andere diejenige der Salze umfafst. Im Rosanilin wird der Aetherfunction durch 1 Mol. Säure und der Aminfunction durch 3 Mol. Säure genügt. Die Erfahrung lehrt, dafs das Rosanilin zunächst mit 1 Mol. Säure reagirt, woraus folgt, dafs die gebildete Verbindnng ein Aether ist. Hierauf erst tritt die Aminfunction in Thätigkeit, wodurch 3 Mol. Säure fixirt werden. *K.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe[1]). — Ein Gemisch von salzsaurem o-Toluidin, Toluidin, Chlormethyl, o-Nitrotoluol und Eisenchlorür wird in einem geschlossenen Gefäfs auf 150° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction werden die unverbrauchten Oele abgeblasen und der Farbstoff mit Chlornatrium gefällt. *K.*

[1]) Ber. **26**, 260; D. R.-P. Nr. 66125.

K. Heumann-Zürich. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hülfe von Tetrachlorkohlenstoff [1]). — Die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hülfe von Tetrachlorkohlenstoff erfolgt bei Anwesenheit von Condensationsmitteln, wie z. B. Aluminiumchlorid, quantitativ. Aus 150 kg Methyldiphenylamin, 75 kg $AlCl_3$ und 70 kg $C.Cl_4$ erhält man bei achtstündigem Erwärmen auf 70 bis 100° 150 kg Methyldiphenylaminblau, ferner aus 180 kg Diäthylanilin, 25 kg $AlCl_3$ und 32 kg CCl_4 beim Erhitzen auf 70 bis 100° das Aethylviolett. Ebenso kann Krystallviolett aus Dimethylanilin dargestellt werden. *K.*

A. Trillat. Sur une nouvelle série de matières colorantes [2]). — Formaldehyd wirkt aufserordentlich leicht selbst auf eine wässerige Lösung von Anilin unter Bildung von Anhydroformaldehydanilin. Verfasser hat nun die Einwirkung dieses Aldehyds auf mehrfach amidirte Verbindungen untersucht und hat dabei Farbstoffe verwandt, die an Stickstoff gebundene reactionsfähige Wasserstoffatome besitzen. Aus Formaldehyd und p-Leukanilin entsteht ein weifses, an der Luft sich bläuendes Pulver vom Schmelzp. 198°. Unter Anwendung von Mineralsäuren als Condensationsmittel entsteht 1. mit Rosanilin ein violetter Farbstoff, der aber nicht lichtbeständig ist; 2. mit Rosanilinsulfosäure ein etwas beständigeres Violett; 3. mit Safranin ein beständiger Farbstoff, der die Zusammensetzung $CH_2 : C_6H_3N_2Cl(C_6H_4)_2N : CH_2$ hat; 4. mit Diamidophenylacridin eine orangegelbe Base $C_{10}H_{11}N_3(CH_2)_2$; 5. mit Amidoalizarin (α- oder β-) violett färbende Producte; 6. mit Chrysoidin ein schwer zu reinigender, ungebeizte Baumwolle roth färbender Stoff; 7. mit Congo (ohne Säurezusatz) eine gelbe Substanz, die dieselben färbenden Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial besitzt. *Bru.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl-p-rosanilin [3]). — Secundäre Amine, wie Diphenylamin, Ditolylamin etc., werden mit Formaldehyd bei Gegenwart einer Säure und einem Oxydationsmittel erhitzt. Es bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe. Als Ausgangsmaterial dient das aus Formaldehyd und Diphenylamin zunächst entstehende Condensationsproduct, das Diphenyldiamidodiphenylmethan. 10 kg dieser Verbindung werden mit 50 kg Diphenylaminchlorhydrat, 20 kg Diphenylamin, 5 kg

---

[1]) Ber. 26, 301; D. R.-P. Nr. 66511. — [2]) Compt. rend. 116, 1382—1385; Bull. soc. chim. [9] 3, 562—568. — [3]) Ber. 26, 420; D. R.-P. Nr. 67013, Zusatz zu Nr. 61146; Ber. 25, 453.



o-Nitrotoluol und 3 kg Eisenfeile drei Stunden auf 170° erhitzt. Aus der Lösung der Schmelze in heifsem Alkohol fällt nach dem Erkalten das salzsaure Triphenyl-p-rosanilin in krystallinischen Massen aus. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylsubstituirten, alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe[1]). — Die alkylirten Diamidobenzhydrole vereinigen sich unter dem Einflufs von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in wässeriger Lösung mit alkylirten Metanilsäurederivaten zu Triphenylmethanleukosulfosäuren, die bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung violette, gegen Alkali sehr beständige Farbstoffsulfosäuren liefern. Es haben sich hierfür besonders geeignet die m Sulfosäuren von Dimethyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl-, Aethylbenzyl- und Dibenzylanilin. Die Farbstoffe werden aus wässeriger Lösung durch Sulfat in messinggelben Krystallen gefällt und vermögen Wolle in saurem Bade blau zu färben. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylsubstituirten, alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe[2]). — Die durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Dibenzyl-m-sulfanilsäure entstehenden Leukosulfosäuren können durch Behandlung mit 20 proc. rauchender Schwefelsäure in Polysulfosäuren verwandelt werden, die bei der Oxydation in essigsaurer Lösung in alkaliechte Farbstoffe übergehen, welche wahrscheinlich mit den aus Dibenzylanilintrisulfosäuren dargestellten Farbstoffen identisch sind. Es können auch die Leukomonosulfosäuren erst oxydirt und dann sulfurirt werden. Die Condensation erfolgt am besten in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe[3]). — Während sich die aus primären und secundären Aminen mit alkylirten Benzhydrolen gebildeten Condensationsproducte im Vergleich zu denen mit tertiären Aminen entstehenden nur unvollständig zu Farbstoffen oxydiren lassen, gelingt diese Ueberführung sehr leicht, wenn man den Imidwasserstoff durch die NO-Gruppe ersetzt und zwar mit Hülfe von $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung. Aus diesen Nitrosaminfarbstoffen wird sehr leicht beim Erwärmen

---

[1]) Ber. 26, 631; D. R.-P. Nr. 68291. — [2]) Ber. 26, 632; D. R.-P. Nr. 68865, Zusatz zu Nr. 68291, vgl. vorstehendes Ref. — [3]) Ber. 26, 346; D. R.-P. Nr. 66712.

der wässerigen Lösung oder rascher mit Säuren oder Alkali die Nitrosogruppe wieder abgespalten. Es werden von secundären Basen angewendet: Monobenzylanilin, Diphenylamin, Monobenzyl-α-naphtylamin, o-Tolyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin, α-Dinaphtylamin. Die Farbstoffe färben violett bis grünstichig blau. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Farbstoffen der Rosanilinreihe[1]). — Die Sulfosäuren der aus alkylirten Diamidobenzhydrolen und secundären Aminen dargestellten Leukobasen lassen sich leicht in Form ihrer Nitrosaminverbindung[2]) zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiren. Die aus Benzyl-α-naphtylamin erhältlichen Producte liefern besonders günstige Resultate und geben Farbstoffe von grünlicher Nuance und grofser Alkaliechtheit. Zur Abspaltung der NO-Gruppe werden aufser schwefliger Säure noch Alkalien, gelinde Reductionsmittel, sowie aromatische Basen empfohlen. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl-α-naphtylamin[3]). — Die Mischung der Componenten wird mit Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und einige Zeit unter Erwärmen auf 100° umgerührt. Die Schmelze wird hierauf mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich der Farbstoff beim Eingiefsen in viel Wasser ab. Die Farbstoffe sind mit den nach dem Patent Nr. 66712[4]) aus Benzyl-α-naphtylamin und alkylirten Diamidobenzhydrolen hergestellten identisch. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen[5]). — In dem Verfahren des Hauptpatentes[6]) sollen an Stelle von 1 Mol. alkylsubstituirter Amidobenzhydrole 2 Mol. auf je 1 Mol. einer aromatischen Sulfo- oder Carbonsäure einwirken. Zur Darstellung der Leukokörper ist es vortheilhaft, die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen Leukoverbindungen in concentrirter Schwefelsäure bei 60 bis 70° mit einem zweiten Molekül Hydrol zusammenzubringen und nicht das Gemenge von 2 Mol. Hydrol und 1 Mol. des betreffenden Componenten in concentrirter Schwefelsäure auf 60 bis 70° zu erwärmen.

---

[1]) Ber. **26**, 462; D. R.-P. Nr. 67232. — [2]) Vgl. Hauptpatent Nr. 66712; vorstehendes Ref. — [3]) Ber. **26**, 921; D. R.-P. Nr. 69863. — [4]) Vgl. vorstehendes Ref. — [5]) Ber. **26**, 259; D. R.-P. Nr. 66072, III. Zusatz zu Nr. 58483. — [6]) Ber. **24**, 873, 926; **25**, 356.

Zur Oxydation der Leukoverbindung werden 2 Mol. Bleisuperoxyd verwendet. Die Farbstoffe sind basisch und dienen zum Baumwolldruck, wobei sie schwarzblaue Nuancen erzeugen. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen [1]). — o-Kresotinsäure und α-Oxynaphtoësäure werden mit 1 oder 2 Mol. Tetraalkyldiamidobenzhydrol zu Leukokörpern condensirt [2]), die bei der Oxydation werthvolle Farbstoffe geben. So entsteht aus 1 Mol. Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1 Mol. o-Kresotinsäure ein Farbstoff, der Wolle lebhaft rothviolett und walkecht färbt und sich besonders zum Zeugdruck eignet. Der aus 2 Mol. Hydrol und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure hergestellte Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften. *K.*

Kern und Sandoz, Basel. Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auraminen [3]). — Das Leukoauramin vereinigt sich wie mit Dimethylanilin [4]) auch mit anderen aromatischen Aminen, z. B. Anilin, sowie dessen Homologen und Mono- und Dialkylderivaten, ferner α- und β-Naphtylamin, Diphenylamin und deren Substitutionsproducten in mineralsaurer, wässeriger oder alkoholischer, oder Eisessiglösung zu Triphenylmethanderivaten, die durch Oxydation in blaue Farbstoffe vom Charakter des Methylvioletts übergehen. *K.*

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe [5]). — Durch Condensation der Sulfosäuren des Alkylbenzylanilins und des Dibenzylanilins, welche die Sulfogruppen im Benzylrest enthalten, mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol in wässeriger Lösung unter dem Einfluſs verdünnter 5 proc. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur entstehen Leukoverbindungen, die durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung violette Wollfarbstoffe liefern. Dieselben sollen sich durch ihre Ergiebigkeit und ihr Egalisirungsvermögen gegenüber den Säureviolетts auszeichnen. *K.*

Leopold Cassella u. Co., Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen [6]). — Die Disulfosäuren der Diamidodiphenylmethanderivate [7]) werden gemeinsam

---

[1]) Ber. 26, Ref. 464; D. R.-P. Nr. 67429. — [2]) D. R.-P. Nr. 58483; Ber. 24, 259, 873, 920; 25, 356. — [3]) Ber. 26, Ref. 630; D. R.-P. Nr. 68144. — [4]) Ber. 25, Ref. 927; D. R.-P. Nr. 64270. — [5]) Ber. 26, 916; D. R.-P. Nr. 69654. — [6]) Ber. 26, Ref. 211; D. R.-P. Nr. 65733, Zusatz zu Nr. 62339. — [7]) Ber. 25, 656.

mit Diphenylamin, Methyl-(Aethyl-)diphenylamin, Methoxy- und Aethoxydiphenylamin in wässeriger Lösung durch Bichromat oxydirt. Es entstehen blaue Farbstoffe für Wolle, die etwas schwerer löslich sind, als die im Hauptpatente angegebenen. *K.*

Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans [1]). — Tetramethyldiamidodiphenylmethan kann unter gewissen Bedingungen, wie constanter Temperatur und bei bestimmter Concentration der Schwefelsäure, in eine Disulfosäure übergeführt werden. Diese Disulfosäure läfst sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 50811 [2]) durch Oxydation in das entsprechende Hydrol verwandeln, das nun durch Condensation mit Aethylbenzylanilinsulfosäure, Dimethyl- oder Diäthylanilin Leukoverbindungen liefert, die durch Oxydation in Farbstoffsulfosäuren übergehen. *K.*

Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung von blauen Triphenylmethanfarbstoffen [3]). — 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure liefern bei der Condensation mit 1 Mol. Formaldehyd in schwach saurer Flüssigkeit die Diphenyldiamidodiphenylmethansulfosäure. Letztere geht bei der Vereinigung mit einem dritten Molekül Diphenylaminsulfosäure mittelst eines Oxydationsmittels, wie $FeCl_3$, Chlorat, Bichromat, bei einer Temperatur von 100 bis 104° in einen blauen, wasserlöslichen Farbstoff über, dem die Constitution einer symmetrischen Pararosanilinsulfosäure zukommt. *K.*

Compagnie Parisienne des Couleurs d'Aniline. Verfahren zur Darstellung basischer Triphenylmethanfarbstoffe von blauer bis blaugrüner Nuance [4]). — Der Aether des dialkylirten m-Oxy-p-amidobenzophenons wird mit aromatischen tertiären Basen mittelst $POCl_3$ oder Körper ähnlicher Einwirkung zu basischen, grünen Farbstoffen condensirt. Letztere werden hierauf durch Behandlung mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in blaue bis blaugrüne Säurefarbstoffe verwandelt. *K.*

K. Heumann, Zürich. Verfahren zur Darstellung von Aurin [5]). — Nach diesem Verfahren werden Phenol und Tetrachlorkohlenstoff im geschlossenen Gefäfse unter Druck auf 150° bei Anwesenheit von Condensationsmitteln, wie Chlorzink, Aluminium-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 70; D. R.-P. Nr. 65017. — [2]) Ber. 25, 257. — [3]) Monit. scientif. 7, I, 121; Franz. Pat. Nr. 222032. — [4]) Monit. scientif. 7, 153; Franz. Pat. Nr. 224832. — [5]) Ber. 26, Ref. 658; D. R.-P. Nr. 68976.

chlorid oder dergl. erhitzt. Man erhält auf diese Weise 94 Proc. der theoretischen Menge an reinem Aurin. *K.*

N. Caro. Ueber das Trioxyaurin aus Brenzcatechin [1]). — Im Anschlufs an frühere Mittheilungen [2]) weist Verfasser nach, dafs auch bereits ein Trioxyaurin, das sich vom Brenzcatechin ableitet und daher zwei Gruppen von je zwei ortho-gestellten Hydroxylen besitzt, beizenfärbend wirkt, im Gegensatz zu dem aus Resorcin entstehenden Trioxyaurin, dem bei der gleichen Anzahl aber nicht in benachbarter Stellung befindlicher Hydroxyle eine beizenfärbende Eigenschaft nicht zukommt. Zur Darstellung dieses Aurins suchte Verfasser von dem Zwischenproduct *Methylendibrenzcatechin* auszugehen. Diese Substanz entsteht, wenn man 5 Thle. Brenzcatechin in 50 Thln. Wasser löst und die Lösung nach Zusatz von 1 Thl. 40proc. Formaldehydlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure einige Zeit kocht. Dieselbe scheidet sich als weifser, flockiger Niederschlag aus, der aus 50proc. Essigsäure in Nadeln krystallisirt, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Der Versuch, das Methylendibrenzcatechin mit Brenzcatechin unter Mitwirkung von Schwefelsäure und unter Zusatz eines Oxydationsmittels zu vereinigen, hatte jedoch nicht den erwarteten Erfolg. Deshalb wurden zur Darstellung des Aurins 5 Thle. Brenzcatechin mit der gleichen Menge Chlorzink und 2 Thln. Ameisensäure drei Stunden lang auf 115° erhitzt. Die Schmelze wurde hierauf mit Salzsäure behandelt, mit absolutem Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Der ausgefällte, dunkelrothe, krystallinische Niederschlag wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Das Trioxyaurin

$$C \begin{cases} [C_6H_3(OH)_2]_2 \\ C_6H_3 \,.\, OH \,.\, O \end{cases}$$

(mit Bindungsstrich vom C zum O)

krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkalien und Alkohol mit rother Farbe. Die wässerige alkoholische Lösung desselben färbt mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizte Stoffe rothholzartig an. *K.*

H. Hofmann. Ueber einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe [3]). — Benzaldehyd und Pyrogallol vereinigen sich unter Mitwirkung von Salzsäure zu farblosen Verbindungen [4]). Verfasser hat geprüft, ob aus den beiden Substanzen mit Hülfe anderer

[1]) Ber. 26, 254. — [2]) Ber. 25, 939, 2671. — [3]) Ber. 26, 1139—1146. — [4]) Vgl. Ber. 5, 280 und Ber. 19, 1389.



Condensationsmittel und anderer Mengenverhältnisse auch Triphenylmethanderivate dargestellt werden können. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Pyrogallol, 35 g Zinkchlorid und 12 g Benzaldehyd gemischt und sechs Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Die Schmelze wurde alsdann mehrmals mit heifsem, schwach salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und die ungelösten Theile in 300 g heifsem Eisessig gelöst. Aus der auf ein Viertel des Volumens eingedampften Lösung fällt auf Zusatz von 400 ccm Wasser das Condensationsproduct als ziegelrother Niederschlag aus. Die Substanz löst sich in Alkohol und verdünnter Lauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Seide und ungebeizte Wolle werden hell oliv bis dunkelbraun gefärbt. Die Farbe der alkoholischen wie alkalischen Lösung wird weder durch Chloranil noch beim Durchsaugen von Luft verändert. Ferner wird die alkalische Lösung weder durch Bisulfit noch durch Cyankalium, noch beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entfärbt. Bei der Einwirkung von 5 Thln. Natriumacetat und 10 Thln. Acetanhydrid entsteht eine *Diacetylverbindung*, die aus 90 proc. Alkohol in kleinen ziegelrothen Blättchen krystallisirt und bei 178 bis 182° schmilzt. Die Lösung derselben in Alkokol ist rothgelb und zeigt schwach grüne Fluorescenz. Kalte, verdünnte Natronlauge nimmt die Acetverbindung nicht auf. Verwendet man auf 1 Thl. der Substanz 10 Thle. Natriumacetat und 20 Thle. Acetanhydrid und kocht acht Stunden, so entsteht ein *Triacetylproduct*, dessen Eigenschaften sich wenig von denen des Diacetylproductes unterscheiden. Brom wirkt auf das Condensationsproduct ein unter Bildung einer Monobromverbindung, dessen alkoholische Lösung rothbraun gefärbt ist. Nach den Analysenresultaten kommt dem Condensationsproduct die Formel $C_{19}H_{12}O_4$, dem Diacetylderivat die Formel $C_{23}H_{16}O_6$, dem Triacetylderivat die Formel $C_{25}H_{18}O_7$ und der Monobromverbindung die Formel $C_{19}H_{11}O_4Br$ zu. Verfasser nimmt an, dafs bei der Condensation von Benzaldehyd mit Pyrogallol unter den genannten Bedingungen sich zunächst 2 Mol. Pyrogallol unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen zu dem Körper $C_{12}H_8O_4$, der dann mit 1 Mol. Benzaldehyd zu dem Triphenylmethanderivat zusammentritt. Für diese Annahme findet Verfasser in dem Verhalten des Pyrogallols beim Erhitzen mit Zinkchlorid eine Stütze. Hierbei erhält man einen Körper, der sich in Alkohol, sowie in Natronlauge mit brauner Farbe löst und dessen alkalische Lösung beim Erwärmen mit Zinkstaub keine Veränderung erleidet.

Die Condensation von Pyrogallol und Benzaldehyd verläuft dagegen in etwas anderer Weise, wenn man die beiden Substanzen zu gleichen Theilen mit der 15fachen Menge rauchender Salzsäure zwei Stunden bei Luftzutritt auf 100° erhitzt. Man erhält hierbei einen rothen Farbstoff, dessen Lösung in Natronlauge blau ist. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge oder Salzsäure tritt Entfärbung ein. Der Farbstoff zeigt die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_5$ und scheint ein Vertreter aus der Aurinreihe zu sein. Beim Erhitzen des Farbstoffs mit Natriumacetat und Acetanhydrid entsteht eine orangegelb gefärbte *Acetylverbindung* vom Schmelzp. 177° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{18}O_8$. Die Lösung derselben in Alkohol ist rothgelb und die Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbroth gefärbt. *K.*

Richard Meyer und Erich Saul. Ueber das Hydrol des Xanthons[1]). — Xanthon wird durch hydrirende Mischungen leicht angegriffen. 10 g Xanthon werden mit 40 g Aetznatron und 400 ccm Alkohol am Rückflufskühler unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Zinkstaub einen Tag lang gekocht. Beim Eingiefsen der Flüssigkeit in viel Wasser schied sich das Reductionsproduct (7 g) in feinen, weifsen, mikroskopischen Nädelchen ab, welches durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Hineinfiltriren der alkoholischen Lösung in Wasser gereinigt wurde. Diese Substanz ist das *Xanthydrol*

$$O{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH.OH.$$

Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, da es sich beim Schmelzen verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es hat grofse Neigung, sich in Xanthon zurückzuverwandeln. Beim Erwärmen des Xanthydrols mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid, um die Synthese des Diphenylenphenylmethanoxyds zu bewirken, entstand neben Xanthon eine gewisse Menge von Diphenylenmethanoxyd. Aus einer Lösung von Xanthydrol in kochendem Ligroin scheiden sich beim Erkalten neben den langen Nadeln der ursprünglichen Substanz weifse, warzenförmige, schwerer lösliche Krystalle ab; nach mehrere Tage langem Sieden von Xanthydrol mit Ligroin (Siedep. 100 bis 150°) am Rückflufskühler wird dasselbe vollständig in einen in warzenförmigen Krystallen auftretenden Körper verwandelt, welcher in Alkohol und Ligroin auch bei Siedehitze kaum, dagegen in

[1]) Ber. **26**, 1276—1279.

Eisessig, Chloroform und kochendem Xylol leicht löslich ist. Die neue Substanz ist der *Aether des Xanthydrols*,

$$O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CH.O.CH<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>O,$$

welcher bei ungefähr 200° schmilzt und in concentrirter Schwefelsäure sich mit derselben gelben Farbe und grünen Fluorescenz löst wie Xanthydrol. Auch beim Schmelzen scheint das Xanthydrol durch Wasserabgabe in den Aether überzugehen. R. Richter[1]) hatte vor längerer Zeit durch Behandeln von Xanthon mit Natriumamalgam einen Körper der Formel $C_{26}H_{18}O_3$ erhalten, den er als eine Verbindung von Xanthon und Diphenylenmethanoxyd ansah. Bei Wiederholung der Versuche von Richter zeigte es sich, dafs zuerst Xanthydrol entsteht, welches indessen durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform ätherificirt wird und in den Xanthydroläther übergeht, dessen empirische Formel mit der Zusammensetzung der genannten Verbindung übereinstimmt. *Hr.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

A. Einhorn u. R. Willstädter[2]) berichteten über hydrirte p-Toluylsäuren. Sie wiesen nach, dafs die von Einhorn und Y. Tahara[3]) dargestellte Methylenmonohydrobenzoësäure bei der Reduction mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Tetrahydro-p-toluylsäure I*, $C_8H_{12}O_2$, übergeht, welche sich beim Kochen mit Natronlauge in eine feste isomere *Tetrahydro-p-toluylsäure II* verwandelt. Die *Tetrahydro-p-toluylsäure I* siedet unzersetzt bei 250 bis 253°, besitzt einen eigenthümlich scharfen Geruch, erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen feinen Nadeln, und entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan. Das *Calciumsalz* krystallisirt aus Wasser in weifsen Nadeln, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Kupfersalz bildet tiefblaue, dünne, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Täfelchen. Der *Methyläther* stellt eine farblose, leicht bewegliche, bei 210 bis 220° siedende Flüssigkeit von intensivem, etwas an Benzoësäure erinnerndem Geruch dar. Das *Amid* krystallisirt in farblosen, bei 157 bis 158° schmelzenden Blättchen. Das p-Methylenmonohydrobenzamid schmilzt schon bei 125,5°. Die *Tetrahydro-p-toluylsäure II* siedet bei 254 bis 260° und kry-

---

[1]) JB. f. 1883, S. 986 ff. — [2]) Ber. **26**, 2009. — [3]) Daselbst, S. 324.

stallisirt aus Wasser in farb- und geruchlosen, bei 45 bis 47° schmelzenden Blättchen. Das *Calciumsalz* enthält ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser, zeigt aber etwas andere Löslichkeitsverhältnisse wie dasjenige der isomeren Säure. Der *Methyläther* gleicht dem der isomeren Säure. Das Amid schmilzt bei 134 bis 135°. *Wt.*

Fritz Lüdy. Studien über Sumatrabenzoë und ihre Entstehung[1]). — In der Sumatrabenzoë hat man bisher als sicher nachgewiesen 14 bis 18 Proc. Benzoësäure neben variirenden Mengen Zimmtsäure, wenig Styrol und drei Harze (α-, β-, γ-Benzoresine). Die chemische Untersuchung ergab einen Aschengehalt von 0,01 Proc., ferner enthielt die Sumatrabenzoë Spuren von Benzaldehyd und Benzol, aufserdem 2 bis 3 Proc. Styracin, ca. 1 Proc. Zimmtsäurephenylpropylester, ca. 1 Proc. Vanilin, sowie Zimmtsäureresinotannolester und Zimmtsäurebenzoresinolester. Neben Benzoësäure kommt auch Zimmtsäure in der Sumatrabenzoë vor, frei allerdings nur in geringer Menge, zum gröfsten Theil in Form von Estern. Das sogenannte γ-Harz läfst sich durch Kochen mit Kali in einen weifsen, krystallisirten Alkohol, *Benzoresinol*, und einen braunen, amorphen Alkohol, *Resinotannol*, zerlegen. Beide Alkohole kann man auch direct aus dem von Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen und Aldehyden befreiten Benzoëharz isoliren. Für das Benzoresinol wurde die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ ermittelt. Das Benzoresinol bildet eine krystallinische Kaliumverbindung, dargestellt wurden ferner der Methyl-, Aethyl- und Isobutyläther. Acetylirungs- und Benzoylirungsversuche, sowie die Einwirkung von Hydroxylamin gaben negative Resultate, Bromirungsversuche lieferten amorphe Bromderivate, Behandlung mit concentrirter Salpetersäure führte zu einem stickstofffreien, amorphen Reactionsproducte. Für Resinotannol wurde die Formel $C_{18}H_{20}O_4$ festgestellt. Dargestellt wurde die Kaliumverbindung $C_{18}H_{19}O_4K$ (braune, amorphe Masse), sowie der Aethyläther (braunes, amorphes Product). Durch concentrirte Salpetersäure wird Resinotannol in Pikrinsäure verwandelt, mit verdünnter Salpetersäure resultirt ein phlobaphenähnliches Product. Durch Schmelzen mit Kali entstehen aus Resinotannol Phenol, Protocatechusäure und namentlich Buttersäure. Durch weitere Versuche stellt Verfasser fest, dafs die von früheren Autoren als α-, β- und γ-Harz bezeichneten Bestandtheile des Benzoëharzes nichts anderes sind als Gemische von mehr oder weniger stark verseiftem Zimmtsäureresinotannol- und Zimmtsäurebenzoresinol-

[1]) Arch. Pharm. 231, 43—95.

ester und zwar ist das α-Harz der weniger stark verseifte Ester, das γ-Harz der am meisten gespaltene Ester. Man kann daher alle drei Harze vollständig in γ-Harz überführen. Ferner hat Verfasser die Rinde von Styrax-Benzoë Dryander untersucht. Die Rinde von noch nicht angeschnittenen Bäumen enthält neben Spuren von Wachs wenig Phloroglucin und Zucker, in grofser Menge eine Gerbsäure, die sehr leicht durch Oxydation in ihr Phlobaphen, das Benzophlobaphen von der Formel $C_{51}H_{50}O_{21}$, übergeht. *Tr.*

Percy Kay. Ueber die Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle [1]). — Die von F. Krafft und H. Karstens [2]) geprüfte Frage der Einwirkung von Carbonsäuren auf Senföle wurde vom Verfasser weiter ausgedehnt. Verwendet man statt der Carbonsäuren deren Anhydride, so kann man zu den bisher kaum zugänglichen diacidylirten Aminen und Anilinen gelangen. *Allylbenzamid* entsteht durch Erhitzen einer molekularen Mischung von Allylsenföl und Benzoësäure im Oelbade am Rückflufskühler, so lange noch Kohlenoxysulfid in regelmäfsigem Strome entweicht: $C_6H_5COOH + SCN.C_3H_5 = C_6H_5.CO.NHC_3H_5 + COS$. Bei der Rectification des öligen Productes unter 14 mm Druck geht das Meiste bei 173 bis 174° über. Das Allylbenzamid ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch und bitterem Geschmack, welches unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung siedet. Erhitzen mit concentrirter Kalilauge spaltet in Benzoësäure und Allylamin. Mit Brom vereinigt sich die Substanz zu einem aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Bromid, $C_{10}H_{11}Br_2NO$, vom Schmelzp. 135°. Schwach anhydridhaltige Schwefelsäure lagert das Allylbenzamid beim Erwärmen auf 90° um in *β-Methyl-μ-phenyloxazolin*, $\begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_5$, welches als chinolinartig riechendes Oel aus dem alkalisch gemachten Product durch Aufnehmen mit Aether gewonnen und durch Vacuumdestillation gereinigt werden konnte. Es siedet unter 14 mm Druck bei 124°, unter gewöhnlichem Druck bei 243 bis 244°. Das in orangefarbenen Kryställchen darstellbare Platindoppelsalz entspricht der Formel $(C_{10}H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$, die gelbe krystallinische Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 167°, das Hydrochlorid bei 114°. Diese Base bildet sich auch, wenn die benzolische Lösung von Allylbenzamid mit Chlorwasserstoff gesättigt und im Einschmelzrohr längere Zeit auf etwa 130° erhitzt wird.

---

[1]) Ber. 26, 2848—2852. — [2]) Ber. 25, 458.

Zugleich aber erhält man auch das von Gabriel und Haymann[1]) beobachtete *β-Chlorpropylbenzamid* vom Schmelzp. 73°, welches von dem Oxazolin durch seinen höheren Siedepunkt getrennt werden konnte. *Allylcinnamid*, $C_6H_5 . CH : CH . CO . NH . C_3H_5$, entsteht bei etwa 12 stündigem Erhitzen von 50 Thln. Senföl mit 75 Thln. Zimmtsäure am Rückflufskühler im Oelbade auf 120 bis 125° unter Entweichen von Kohlenoxysulfid. Das Product geht nach mehrmaliger Destillation unter 14 mm Druck bei 223 bis 224° über. Es krystallisirt aus Benzolligroin und schmilzt bei 90 bis 90,5°. Mit Brom liefert es ein Tetrabromid; ebenso addirt es Chlorwasserstoff. — *Allylphtalimid*, $C_8H_4O : NC_3H_5$, ist leicht aus Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid und Senföl zu gewinnen. Es schmilzt bei 70 bis 71°, siedet bei 178 bis 180° unter 16 mm und bei 295° unter gewöhnlichem Druck. Mit Brom vereinigt es sich zu dem Additionsproduct $C_{11}H_9Br_2NO_2$ vom Schmelzp. 113 bis 114°. — *Allylsuccinimid*, $C_4H_4O_2 : NC_3H_5$, aus Bernsteinsäureanhydrid und Senföl, ist ein tiefschmelzender Körper vom Siedep. 130 bis 131° unter 14 mm Druck. — *Diacetylallylamin*, $C_3H_5N(COCH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen gleicher Theile Senföl und Essigsäureanhydrid im Oelbade auf 180 bis 200°. Das Product ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 14 mm Druck bei 88 bis 90° übergeht. *Diacetanilid*, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, wird in gleicher Weise aus Phenylsenföl und Essigsäureanhydrid erhalten. Es geht nach wiederholter Rectification unter 13 mm Druck bei 145 bis 146° über, bildet aus Ligroin Krystalle vom Schmelzp. 37 bis 37,5°. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in Benzol, Toluol, Ligroin. — *Dipropionanilid*, $C_6H_5N(COC_2H_5)_2$, siedet unter 17 mm Druck bei 165 bis 166° und erstarrt zu farblosen Krystallen, die bei 44° schmelzen. — *Diacetparatoluid*, $CH_3C_6H_4 . N(COCH_3)_2$, siedet unter 15 mm Druck bei 160 bis 161° und schmilzt bei niedriger Temperatur. Das als Ausgangsmaterial dienende p-Tolylsenföl wurde durch Aufkochen von p-Tolylsulfocarbanilid mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Durch Ueberdestilliren im Dampfstrom erhält man das Senföl in Krystallen vom Schmelzp. 25° und Siedep. 245 bis 246°. — *Dibenzanilid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)_2$, aus Phenylsenföl und Benzoësäureanhydrid, ist ein Krystallpulver vom Schmelzp. 160 bis 161°. *Hr.*

Franz Weifs. Ueber Hippursäureester und Condensationsproducte derselben[2]). — Zur Erhaltung des Hippursäurephenylesters, $C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COO . C_6H_5$, wurden 10 g Hippursäure

---

[1]) JB. f. 1890, S. 966. — [2]) Ber. 26, 1699—1702.

mit 7 g Phenol gemischt, dazu bei Wasserbadtemperatur 6 bis 8 g Phosphoroxychlorid beigefügt und bis zur vollständigen Lösung weiter erwärmt. Der krystallinische Ester wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet tafelförmige, bei 104° schmelzende Krystalle, die in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Eisessig schwer und in Petroläther unlöslich sind. Löst man diesen Ester in der 5- bis 6 fachen Menge Phosphoroxychlorid und erhält diese Lösung einige Zeit im Sieden, so tritt zunächst Trübung ein, die indefs bald wieder verschwindet, während die Flüssigkeit sich braun zu färben beginnt. Bei Eintritt dieser Bräunung wird das Erhitzen unterbrochen und die Flüssigkeit allmählich in Wasser gegossen. Das auf diese Weise erhaltene Derivat des Esters besitzt die Formel $C_{15}H_{11}NO_2$, er bildet farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 42°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Der Körper ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dafs die Ester der Hippursäure mit Alkoholen unter den gleichen Bedingungen wie die Phenylester durch Phosphoroxychlorid condensirt werden, wobei leicht flüchtige und unbeständige Condensationsproducte gebildet werden. — Für die Constitution der aus den Hippursäureestern erhaltenen Condensationsproducte ist folgender Ausdruck anzunehmen:

$$C_6H_5.CO.\overset{\diagdown}{N}.\underset{\underset{C(OR)}{\|}}{CH}\;.$$

Ebenso wie die Hippursäureester verhalten sich Condensationsmitteln gegenüber auch die Benzoylamidopropionsäureester und die Benzoylamidophenylessigsäurephenylester. *Wr.*

Franz Weifs. Ueber Anhydrohippursäureester [1]). — Ein gleiches Verhalten wie der Hippursäurephenylester zeigt der Benzoylamidopropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_3$, und der Benzoylamidophenylessigsäurephenylester. Folgende Gleichung veranschaulicht die Umwandlung der Hippursäureester zu Anhydroestern:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2COOR = C_6H_5.CO.\overset{\diagdown}{N}.\underset{\underset{C(OR)}{/\!/}}{CH} + H_2O\;.$$

Die Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen, dafs für die beständige Substanz, $C_{15}H_{11}NO_2$, eine einfache Molekularformel be-

[1]) Ber. 26, 2641—2645.

steht. Was die Constitution dieser Substanz anbetrifft, so sprechen die theoretischen Erwägungen für den Ausdruck

$$C_6H_5.CO.N.CH. \quad \diagdown\!\!/\!\!/ \; C(OR)$$

Durch die Einwirkung von Chlor auf den Anhydrohippursäurephenylester entsteht ein Körper, $C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$, welcher sehr leicht Salzsäure abspaltet. Aus dem Anhydrohippursäureester entsteht nach Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine Chlorverbindung, die bei Verseifung einen Körper, $C_{15}H_{13}NO_4$, liefert, der bei 170° schmilzt. Bei vorsichtiger Einwirkung von Alkalien auf diese Substanz entsteht zunächst Benzamid und Phenol und eine geringe Menge Glyoxylsäure. Bei starkem Erhitzen mit Alkalien entstehen dagegen Benzoësäure, Phenole, Ammoniak und Oxalsäure. Daraus folgt, dafs die fragliche Substanz einen Oxyhippursäurephenylester, $C_6H_5.CO.NH.CH(OH)(COOR)$, darstellt. Aus der Anhydroverbindung des Benzoylamidopropionsäurephenylesters gewinnt man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Verseifen der chlorhaltigen Substanz den α-Benzoylamido-α-oxypropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_4$. Er verhält sich vollständig analog dem Oxyhippursäurephenylester. Sein Schmelzpunkt liegt bei 134°. Seine Spaltung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5.CO)NH.\overset{CH_3}{\dot{C}}(OH).COOR + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3 + CH_3COCOOH + ROH.$$

Wr.

L. Rügheimer u. A. Küsel[1]) haben das schon vor mehreren Jahren von Rügheimer[2]) dargestellte *Hippuroflavin* einer weiteren Untersuchung unterzogen. Sie fanden bezüglich der Bildung des Hippuroflavins, dafs beim Erhitzen von Hippursäure-Aethyläther (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) zuerst die Verbindung $C_6H_5CCl{=}NCHClCOOC_2H_5$ entsteht und 2 Mol. dieser Verbindung sich dann unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Chloräthyl zu dem Hippuroflavin vereinigen, wie folgende zwei Gleichungen: I. $C_6H_5CONHCH_2COOC_2H_5 + 2PCl_5 = POCl_3 + PCl_3 + 2HCl + C_6H_5CCl{=}NCHClCOOC_2H_5$ und II. $2C_6H_5CCl{=}NCHClCOOC_2H_5 = 2HCl + 2C_2H_5Cl + C_{18}H_{10}N_2O_4$ zeigen. Wie schon früher (l. c.) mitgetheilt, ist das Hippuroflavin als Dibenzoylderivat eines Körpers $C_4H_2N_2O_2$ zu betrachten, der

[1]) Ber. 26, 2319. — [2]) JB. f. 1888, S. 1214 ff.

seinerseits zu einem ringförmig constituirten Körper $C_4H_4N_2$ in derselben Beziehung steht, wie das Chinon $C_6H_4O_2$ zu dem Benzol C_6H_6. Während es nun nicht gelang, aus dem Hippuroflavin einen hydrochinonartigen Körper zu erhalten, konnten chinhydronartige Körper aus demselben gewonnen werden. Das Hippuroflavin geht mit Phenol, den Kresolen, Thymolen u. s. w. Verbindungen ein, von denen die *Verbindung des Hippuroflavins mit Phenol* nach der Formel $C_{18}H_{10}N_2O_4 . 2\,C_6H_5OH$ zusammengesetzt ist, aus Benzol oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirt, und ebenso wie die Chinhydrone sehr leicht wieder in ihre Componenten gespalten wird. Auch Anilin wirkt, wie auf Chinon, so auch auf Hippuroflavin ein. Beim Kochen des Hippuroflavins mit Anilin im Ueberschufs entstehen zwei Verbindungen, ein Mono- und ein Dianilidohippuroflavin. Das *Monoanilidohippuroflavin*, $C_{24}H_{17}N_3O_4$, bildet kleine, gelb gefärbte, bei 189 bis 192° schmelzende Nädelchen. Das *Dianilidohippuroflavin*, $C_{30}H_{22}N_4O_4$, krystallisirt in hellgelben, bei 234,5 bis 235,5° schmelzenden, in Aether wenig, in Alkohol, Eisessig und Benzol schwer löslichen Nadeln. Durch Kali- resp. Natronlauge wird es zersetzt und geht dabei durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in eine einbasische, durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine zweibasische Säure über. Die hier entstehende *einbasische Säure* von der Formel $C_{30}H_{24}N_4O_5$ krystallisirt aus Alkokol in kleinen Nädelchen oder Säulchen, welche unter starkem Aufschäumen bei 226 bis 227° schmelzen. Die *zweibasische Säure*, welche gemäfs ihrer Formel $C_{30}H_{26}N_4O_6$ $= (C_6H_5CONH, C_6H_5CONH-)=C(COOH)(COOH)C=(-NHCOC_6H_5, -NHCOC_6H_5)$ als *symmetrische Dibenzamidodianilidobernsteinsäure* zu betrachten ist, wird aus verdünntem Alkohol in kleinen, breiten, bei 221 bis 222° schmelzenden, zu sternförmigen Aggregaten sich zusammenlagernden Nädelchen oder Blättchen krystallisirt erhalten. Die Homologen des Anilins, wie die Toluidine, Xylidin wirken ebenfalls in der Hitze auf Hippuroflavin, doch tritt hier merkwürdiger Weise die Bildung der dem Dianilidohippuroflavin entsprechenden Körper fast ganz oder ganz in den Hintergrund und es entstehen fast ausschliefslich oder ausschliefslich die dem Monoanilidohippuroflavin entsprechenden Verbindungen. Auch ist noch zu bemerken, dafs, während Monomethylanilin mit Hippuroflavin reagirt, Dimethylanilin nicht mehr auf dasselbe einwirkt. Die hier beschriebenen Verbindungen des Hippuroflavins mit 1 oder 2 Mol. der Anilinbasen sind aber nicht die primären Producte der Einwirkung dieser Basen auf dasselbe. Uebergiefst man Hippuroflavin mit Eisessig und er-

wärmt es nun längere Zeit auf dem Wasserbade mit Anilin, so entsteht ein farbloses Additionsproduct von 2 Mol. Anilin an 1 Mol. Hippuroflavin, das *Dihydrodianilidohippuroflavin*, $C_{30}H_{24}N_4O_4$, welches im Gegensatz zu dem gelben Dianilidohippuroflavin farblos ist, bei 258 bis 260° schmilzt und in Eisessig fast unlöslich, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Es besitzt schwach saure, resp. schwach phenolartige Eigenschaften und steht zu dem gelben Dianilidohippuroflavin in einer ähnlichen Beziehung wie das Hydrochinon zum Chinon. Durch Kochen mit Nitrobenzol wird es zu dem Dianilidohippuroflavin oxydirt. Das analog der Anilinverbindung aus Hippuroflavin und o-Toluidin entstehende *Dihydrodi-o-toluidohippuroflavin*, $C_{32}H_{28}N_4O_4$, schmilzt unter Zersetzung bei 235 bis 238° und ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äufserst wenig oder nicht löslicher Körper. *Wt.*

Alfred Werner. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. Zweite Abhandlung [1]). — An der unter gleichem Titel erschienenen ersten Abhandlung des Verfassers [2]) war von Lossen [3]) Kritik geübt worden, welche in allen ihren wesentlichen Punkten zurückgewiesen wird. Indem der Verfasser die von ihm a. a. O. aufgestellte Nomenclatur der Derivate der Benzhydroxamsäure gegen die Einwürfe Lossen's vertheidigt, bestätigt er insbesondere nachdrücklich die angezweifelten, von ihm gefundenen experimentellen Thatsachen. Der Nachweis der chemischen Individualität der verschiedenen Modificationen der *Aethylbenzhydroximsäure* durch Darstellung verschiedener Acetyl- und Paranitrobenzylderivate wurde noch dadurch vervollständigt, dafs es gelungen ist, aus der (α-), d. h. Aethylsynbenzhydroximsäure, den Synbenzoylester darzustellen, während unter den bisher eingehaltenen Bedingungen stets nur der Antiester erhalten worden war. 1 g Synsäure wurde in concentrirter Kalilauge gelöst und unter Schütteln mit 0,8 g Benzoylchlorid versetzt, es wurden 1,5 g Ester erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzp. 58° besafs und durch Erhitzen mit concentrirtem Kali die ursprüngliche Synsäure vom Schmelzp. 53 bis 54° zurückbildete. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, C \,.\, OC_2H_5 \\ \ddot{} \\ HO \,.\, N \end{array}$$

[1]) Ber. 26, 1561—1567. — [2]) Ber. 25, 27. — [3]) Daselbst, S. 433.

war ein Oel entstanden, welchem unter Annahme einer Beckmann'schen Umlagerung die Zusammensetzung des Anilidochlorkohlensäureesters

$$\begin{array}{c} Cl . \underset{\displaystyle C_6H_5N}{\overset{}{C}} . OC_2H_5 \end{array}$$

zugeschrieben worden war. Obgleich es nicht gelungen ist, den Anilidochlorkohlensäureester synthetisch aus Phenylurethan durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu erhalten, so wird doch die Annahme dieser Constitution des Einwirkungsproductes von Phosphorpentachlorid auf die Aethylbenzhydroximsäure gestützt durch sein Verhalten. Läſst man das Oel nicht ganz trocken mit etwas Alkali stehen, so erstarrt es nach einigen Tagen und ist zum gröſseren Theil in Phenylurethan, zum kleineren in Diphenylharnstoff übergegangen. Läſst man das Oel stark feucht stehen, so bildet sich nur wenig Phenylurethan, etwas mehr Diphenylharnstoff und hauptsächlich salzsaures Anilin. Beim Erhitzen des trockenen Oeles für sich tritt theilweise Zersetzung unter Bildung von Phenylcyanat ein. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Aethylantibenzhydroximsäure*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\displaystyle N . OH}{C} . OC_2H_5 \end{array}$$

entsteht der schon früher beschriebene *Phosphorsäureester*, welcher indessen *nicht* wasserhaltig ist, sondern neueren Analysen zu Folge die Formel

$$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\displaystyle N . O}{C} . OC_2H_5 \end{array}\right)_3 PO$$

besitzt. Die Natur dieser Verbindung konnte in unzweideutiger Weise durch rückläufige Spaltung in ihre Componenten bewiesen werden. Die Aethylbenzhydroximsäuren sind demnach geometrisch isomer. Die sog. α-Modification hat die Configuration mit Nachbarstellung von C_6H_5 und OH; die β-Modification die Configuration mit Nachbarstellung von $O.C_2H_5$ und OH. *Hr.*

G. Minnuni e G. Ortoleva. Ricerche sulla constitutione dei derivati ammidici dell' idrosillamina[1]). — Für die Dibenzhydroxamsäure sind zwei Formeln möglich:

$$NH\begin{array}{l} \diagup COC_6H_5 \\ \diagdown OCOC_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . C\begin{array}{l} \leqslant NO{-}COC_6H_5 \\ \lt OH \end{array}.$$

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 237—241.

Die erste Formel ließe folgende Gleichung beim Einwirken von Phenylhydrazin erwarten:

$$NH\begin{cases}COC_6H_5\\ OCOC_6H_5\end{cases} + 2C_6H_5{-}N_2H_3 = NH_2OH + 2C_6H_5CONHNHC_6H_5;$$

die zweite Formel dagegen:

$$C_6H_5C{<}{}^{NO-COC_6H_5}_{OH} + C_6H_5NHNH_2$$

$$= C_6H_5C\begin{cases}N . NHC_6H_5\\ OH\end{cases} + NH_2OH + C_6H_5CONHNHC_6H_5.$$

Die Versuche sprechen gegen die zweite Formel, denn es wurde nur Hydroxylamin und β-Benzoylphenylhydrazin erhalten. Durch Anilin oder p-Toluidin entstand Benzoylanilid oder Benzoyl-p-toluid, was auch für die erste Formel spricht. *v. Lb.*

A. Hantsch. Ueber einige Substanzen mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff[1]). — A. Hantsch beschreibt einige neue Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, welche er in der Hoffnung darstellte, Stereoisomere zu entdecken. Der Körper

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3O{-}C_6H_4\end{matrix}{>}C{=}N{-}C_6H_4N{-}(CH_3)_2$$

entsteht aus Anisylphenylketonchlorid (1 Mol.) und p-Amidodimethylanilin (3 Mol.) in Chloroform, schmilzt bei 116°, bildet schwefelgelbe Krystalle, die durch Säuren in Keton und Base gespalten werden. Phenylbenzimidophenyläther,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5O\end{matrix}{>}C{=}NC_6H_5,$$

aus Benzanilidimidchlorid und Phenolnatrium, schmilzt bei 104°. Der analoge Tolylbenzimidophenyläther schmilzt bei 120°. Das Condensationsproduct

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5O\end{matrix}{>}C{=}N{-}CO_2C_2H_5$$

entsteht durch Einwirkung des Chlorids

$$\begin{matrix}C_6H_5{-}C{=}NCO_2C_2H_5\\ |\\ Cl\end{matrix}$$

(aus Benzoylurethan) auf Phenolnatrium. Schmelzp. 91°. Das Benzoylurethan mußte nach Scholl aus Knallquecksilber dar-

[1]) Ber. 26, 926—929.

gestellt werden, da Urethan beim Benzoyliren nach Schotten-Baumann ein Dibenzoylproduct von der wahrscheinlichen Formel

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow N-CO_2C_2H_5\\ \searrow O-COC_6H_5\end{matrix}$$

liefert. Keiner von diesen Körpern liefert Stereoisomere. *Mg.*

C. Gräbe[1]) veröffentlichte eine Notiz über die *Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoësäure.* Er fand, dafs die Darstellung der *o-Chlorbenzoësäure* am besten aus Anthranilsäure gelingt, indem eine durch Diazotirung von 50 g Anthranilsäure (in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure gelöst) mit 27 g Natriumnitrit (in 200 ccm Wasser gelöst) gewonnene Lösung von Diazobenzoësäure in eine abgekühlte, mit wenig Wasser und einigen Eisstücken versetzte, aus 20 g krystallisirtem, technischem Kupferchlorid, 9 bis 10 g Kupferspänen, 80 ccm roher Salzsäure und 15 bis 20 ccm Wasser hergestellte Kupferchlorürlösung eingetragen wird. Man erhält auf diese Weise an roher o-Chlorbenzoësäure 97 bis 98 Proc. und an durch Umkrystallisiren gereinigter Säure reichlich 90 Proc. der theoretischen Ausbeute. Zur Darstellung gröfserer Mengen von o-Chlorbenzoësäure ist ihre Gewinnung aus o-Toluidin als billiger zu empfehlen. Das o-Toluidin wird nach Erdmann in o-Chlortoluol übergeführt und dieses (20 g) etwa anderthalb Stunden am Rückflufskühler mit 450 bis 500 g Wasser und 30 g Kaliumpermanganat gekocht, nach dem Erkalten 15 g Kaliumpermanganat zugegeben und wieder anderthalb Stunden gekocht und nach Zusatz von nochmals 15 g Kaliumpermanganat weitere anderthalb Stunden gekocht. Das unverändert gebliebene Kaliumpermanganat wird durch etwas Alkohol reducirt, das unangegriffene o-Chlortoluol abdestillirt, das alkalische Filtrat bis auf ein kleines Volum (40 bis 50 ccm) eingedampft und mit Salzsäure (30 bis 35 ccm rohe Salzsäure) gefällt. Man erhält so etwa 80 Proc. o-Chlorbenzoësäure vom Gewicht des angewendeten o-Toluidins. — Die Darstellung der *o-Brombenzoësäure* geschieht ebenfalls am besten aus Anthranilsäure. Man erwärmt 35 g Kupfervitriol, 100 g Bromnatrium und 30 g Kupferspäne mit 33 g roher, concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser, giebt nach dem Entfärben 40 g Anthranilsäure zu, läfst erkalten, versetzt unter Kühlung mit einer 22 g Natriumnitrit enthaltenden Lösung und läfst einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man erhält so an 90 Proc. rohe und 82 Proc. reine o-Brombenzoësäure. Die Ge-

[1]) Ann. Chem. 276, 54.

winnung der o-Brombenzoësäure durch Oxydation von käuflichem o-Bromtoluol ist nicht zweckmäfsig, da stets Gemenge von p- und o-Säure erhalten werden. Auch bei der Oxydation von reinem o-Bromtoluol aus o-Toluidin ist die Ausbeute an o-Brombenzoësäure unbefriedigend. *Wt.*

George D. Moore u. D. F. O'Regan [1]) berichteten über die *Bildung von Chlor- und Brombenzoësäureanhydrid.* Sie fanden, dafs, ebenso wie Benzoësäure und Mononitrobenzoësäure, so auch die Monochlor- und Monobrombenzoësäuren beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd, bei Gegenwart von Benzol, in der Siedehitze in ihre Anhydride übergeführt werden, und es gelang ihnen, auf diesem Wege folgende Anhydride zu gewinnen. Das *o-Monochlorbenzoësäureanhydrid* krystallisirt in glänzenden, weifsen, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Ligroin weniger leicht löslichen Nadeln. Das *m-Monochlorbenzoësäureanhydrid* bildet gelblichweifse Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse dieselben sind, wie die der o-Verbindung. Das der m-Verbindung ähnliche *p-Monochlorbenzoësäureanhydrid* schmilzt bei 186°. Das *o-Monobrombenzoësäureanhydrid* krystallisirt aus Ligroin in feinen, weifsen, prismatischen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Das *m-Monobrombenzoësäureanhydrid* schmilzt bei 97° und das *p-Monobrombenzoësäureanhydrid* bei 212 bis 213°. *Wt.*

Christoph Hartmann und Victor Meyer. Ueber Jodobenzoësäure [2]). — Die Darstellung dieser Säure gelingt durch Oxydation der Jodosobenzoësäure mittelst alkalischer Permanganatlösung unter Beobachtung der im Folgenden erwähnten Vorsichtsmafsregeln. 10 g Jodosobenzoësäure werden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat und 2 Liter Wasser unter Zusatz von 5 g Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Braunstein wird auf 550 ccm eingedampft und die auf 30° abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fällt o-Jodbenzoësäure aus, die sofort durch Filtration abgetrennt werden mufs. Aus dem erhaltenen Filtrat scheidet sich die Jodobenzoësäure in kleinen glänzenden Nadeln in einer Ausbeute von 3,5 bis 4,5 g aus. Die Trennung des Gemisches von o-Jod-, Jodoso- und Jodobenzoësäure geschieht in der Weise, dafs man o-Jodbenzoësäure durch ihre Löslichkeit in Aether abtrennt, die ammoniakalische Lösung der zurückbleibenden Säure zur Trockne verdampft, wobei freie Jodososäure neben jodobenzoësaurem Ammon

[1]) Chem. Centr. 64, II, 938. — [2]) Ber. 26, 1727—1732.

zurückbleibt, von denen nur das letztere in Wasser löslich ist. Die *Jodobenzoësäure*, $C_6H_4<^{JO_2}_{COOH}$, erhält man in weifsen bis hellgelben Nadeln, welche bei etwa 233° mit scharfem Knall sich zersetzen. Die Säure färbt sich im Licht allmählich röthlich, besitzt stark sauren Geschmack und röthet Lackmus, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen unter Aufbrausen aus und ist in Wasser etwas leichter löslich als die Jodososäure. Das *Silbersalz*, $C_6H_4<^{JO_2}_{COOAg}$, fällt als amorpher weifser Niederschlag, der aus heifsem Wasser in gelblichen, zu Rosetten vereinigten Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen heftig explodirt. Das *Baryumsalz* hinterbleibt beim Eindampfen als weifse amorphe Masse, ebenso das *Calciumsalz*. Das *Blei-* und *Quecksilberoxydulsalz* sind dicke weifse Niederschläge. Beim Erhitzen mit wässerigem Alkali wird die Jodosäure in Benzoësäure verwandelt unter Bildung von jodsaurem Alkali. Bei dem Versuche, den Methylester der Säure zu gewinnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die in Methylalkohol suspendirte Säure, löste sich die Säure unter schwachem Chlorgeruch. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das *Anhydrid* der *Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4<^{JO}_{CO.O.}{}^{OJ}_{CO}>C_6H_4$, krystallinisch ab und kann durch Eisstückchen in amorphem Zustande vollständig gefällt werden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 219 bis 220°. Bei Ersatz des Methylalkohols durch Aethylalkohol entsteht bei der gleichen Operation nur o-Jodbenzoësäure. Auch durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz der Jodosäure konnte der gesuchte Ester nicht erhalten werden. Wird in Phosphorpentachlorid, das durch Phosphoroxychlorid verdünnt ist, die Säure unter Kühlung eingetragen, so entsteht nur Jodosobenzoësäure neben einer kleinen Menge eines in Soda unlöslichen weifsen Körpers, wahrscheinlich Jodososäureanhydrid. Die Jodobenzoësäure giebt beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig eine intensiv rothe, grünlich fluorescirende Lösung, mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung eine braune, grünlich schillernde Färbung und mit Phenol schon bei niederer Temperatur eine intensiv carminrothe Schmelze. Die früher gemachten Angaben über die o-Jodosobenzoësäure[1]) werden durch folgende Beobachtungen ergänzt. Die Variabilität des Schmelzpunktes der Säure wird durch den bei 244° liegenden Schmelzpunkt eines in

---

[1]) Vgl. Meyer und W. Wachter, Ber. 25, 2632.

Höchst dargestellten Präparates bestätigt. Zur Gewinnung eines Jodazokörpers wurde wasserfreies Isobutylamin in Eisessiglösung mit Jodososäure zum schwachen Sieden erhitzt. Die Säure wirkt indessen nur oxydirend auf das Amin, da o-Jodbenzoësäure entsteht. Das Jodososäureanhydrid wurde auch aus seinem Hydrat durch Einwirkung von Salzsäuregas bei Gegenwart von Methylalkohol erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Jodososäure farblos auf und scheidet beim Kochen leicht grofse Mengen Jod ab. *Hr.*

Wilhelm Wachter. Ueber o-Jodbenzoësäure und einige Derivate derselben[1]). — In fast quantitativer Ausbeute erhält man die Säure auf folgendem Wege: 13,7 g Anthranilsäure werden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure zerrieben und unter Zugabe von wenig Eis, aber guter Kühlung von aufsen mit einer Lösung von 7,5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotirt. Die entstandene klare Lösung wird unter Umschütteln in eine Mischung von 25 g Jodkalium mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gegossen. Wird nun einige Zeit gekocht, so tritt lebhafte Stickstoffentwickelung ein und beim Abkühlen scheidet sich die Jodbenzoësäure aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser ist der Schmelzpunkt der Säure 162°. Der *Methylester*, Siedepunkt bei 167° unter 25 mm Druck, und der *Aethylester*, Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei 275°, sind beide flüssig. Das *Chlorid der Säure* destillirt unter 19 mm Druck bei 135° und erstarrt zu schwach gelb gefärbten Krystallen, die bei 35 bis 40° schmelzen. Das *Amid* bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, das *Anilid* weifse Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 142°. Das *o-* und *p-Toluidid* schmelzen bei 165 bezw. 170°. *o-Jodbenzoylphenylhydrazid*, aus dem Chlorid und Phenylhydrazin erhalten, bildet hellgelbe Nadeln, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen. *o-Jodbenzophenon* wurde aus dem Chlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt; es ist ein dunkles Oel, welches nach langem Stehen im Exsiccator theilweise fest wurde. Das *Oxim* des *o-Jodbenzophenons* schmilzt bei 152° und geht durch Erwärmen mit Natronlauge leicht in *Phenylindoxazen* über. Behandelt man o-Jodbenzophenon in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man sofort, in der Kälte schon, Phenylindoxazen. *Hr.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Jodosobenzoësäure[2]).

---

[1]) Ber. **26**, 1744—1745. — [2]) Daselbst, Ref. 628.

D. R.-P. Nr. 68574 vom 5. August 1892. — Man löst o-Jodbenzoësäure in rauchender Salpetersäure, kocht die Lösung auf und versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser. Die abgeschiedene *Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4(JO)CO_2H$, wird aus Wasser umkrystallisirt und schmilzt dann unter Zersetzung bei etwa 209°. *Sd.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Jodosobenzoësäure [1]). D. R.-P. Nr. 69384 vom 11. December 1892. — In besserer Ausbeute läfst sich *Jodosobenzoësäure* gewinnen, wenn man die Oxydation der o-Jodbenzoësäure mit einem Permanganat (Kaliumpermanganat) vornimmt. *Sd.*

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp. Die o-Cyanbenzoësäure und ihre Bildung durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Ammoniak [2]). — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit [3]) wird nachgewiesen, dafs Cyanbenzoësäure und Phtalimid durch Umlagerung aus Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid entstehen:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{—}\urcorner\\CH=NO\end{array} \qquad C_6H_4<\begin{array}{l}COOH\\CN\end{array} \qquad C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}>NH.$$

Allendorf, der Entdecker dieser Umlagerung, vermuthete als intermediäres Product die o-Cyanbenzoësäure, konnte jedoch hierfür den Beweis nicht erbringen. Läfst man auf o-Cyanbenzoësäure alkoholisches Schwefelammon einwirken, so entsteht nicht $NH_2CS\,.\,C_6H_4\,.\,COOH$, sondern ein Körper $C_{16}H_{18}N_4O_4S$ vom Schmelzp. 145° (unter Zersetzung), der vielleicht die Constitution

$$\left(C_6H_4<\begin{array}{l}C=NH\text{—}\\COONH_4\end{array}\right)_2S$$

besitzt. *Tr.*

G. Hostmann. Elektrolytische Reduction der Nitrobenzoësäuren [4]). — G. Hostmann theilte mit, dafs *o-Nitrobenzoësäure* bei der Elektrolyse in 100 proc. wässeriger Lösung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure und unter Benutzung eines Stromes von 6 Amp. theilweise in *Anthranilsäure* übergeht, wenn die Temperatur des Bades auf ca. 90° gehalten wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich braune, aus einem Gemisch von Azo- und Hydrazosäure bestehende Flocken ab. Bei der Elektrolyse von *m-Nitrobenzoësäure* in 2 proc. wässeriger Lösung wurde die

---

[1]) Ber. 26, Ref. 732. — [2]) Verh. d. Koninkl. Ak. Wetensch. Amsterdam, Sep. v. Verf.; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 88. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 11, 84—102. — [4]) Chemikerzeit. 17, 1099.

m-Azosäure als Hauptproduct gebildet. Die Bildung der entsprechenden Amidosäure konnte hier nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auch die *p-Nitrobenzoësäure* zeigt keine Neigung, unter dem Einflusse des elektrolytischen Wasserstoffs in die Amidosäure überzugehen. Bei der Elektrolyse einer 2 proc. Lösung von p-Nitrobenzoësäure in 50 proc. Alkohol wurde auch hier die p-Azosäure als Hauptproduct gewonnen. *Wt.*

L. S. Allen. Ueber Jodoso- nnd Jodoverbindungen der m-Nitro-p-jodbenzoësäure [1]). — Die *p-Jodoso-m-nitrobenzoësäure*, $C_6H_3 . JO . NO_2 . COOH$, wird erhalten, wenn 0,5 g p-Jodbenzoësäure mit 2 ccm rauchender Salpetersäure so lange gekocht werden, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe zeigt. Dann wird die Flüssigkeit in 40 ccm eiskalten Wassers gegossen und die abgeschiedene Säure filtrirt, getrocknet und durch Auskochen mit Alkohol und Nachwaschen mit Aether von etwas p-Jod-m-nitrobenzoësäure befreit. Die Jodososäure besitzt die feurig goldgelbe Farbe des frisch gefällten chromsauren Bleies, ist amorph, in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, wird nur spurweise von Eisessig aufgenommen und scheidet aus Jodkaliumlösung schon in der Kälte Jod aus, wobei sie in p-Jod-m-nitrobenzoësäure übergeht. Sie zersetzt kohlensaure Salze und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie fängt bei 150° an zu sintern und schmilzt von 190 bis 205° langsam unter Zersetzung. Folgende Salze der Säure wurden dargestellt: *Baryumsalz*, $(C_6H_3 . JO . NO_2 . COO)_2Ba$, fällt als gelber amorpher Körper, wenn Chlorbaryum zu der Lösung der Säure in Ammoniak hinzugefügt wird. Es nimmt beim Trocknen röthlichgelbe Farbe an und ist in heifsem Wasser löslich. Das *Silbersalz* fällt als schön gelber Niederschlag aus, der beim Trocknen im Exsiccator röthlichbraun wird. Er verpufft beim Erhitzen und ist in viel heifsem Wasser löslich. Das *Kupfersalz* zeigt eine schön grüne Farbe und fällt auf Zusatz von Kupfervitriollösung zu der ammoniakalischen Lösung der Säure. Es scheint ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_6H_3 . JO . NO_2 . COO . Cu . OH$ zu sein. Das *Bleisalz* ist ein feuriggelber Niederschlag, das *Nickelsalz* ist gelblichgrün, das *Quecksilbersalz* gelb, das *Eisensalz* braun. Bei dem Versuche, den Ester der Säure durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in absoluten Alkohol, worin die Säure suspendirt war, zu erhalten, zeigte es sich, dafs die Jodosogruppe reducirt worden war. Der erhaltene, bei 88 bis 89,5° schmelzende, gelbe Körper ist identisch mit dem Ester der

[1]) Ber. 26, 1739—1744.

p-Jod-m-nitrobenzoësäure. Wird die p-Jodoso-m-nitrobenzoësäure (1 Mol.) mit chemisch reinem Natron (3 Mol.) gekocht, so entsteht p-Jod-m-nitrobenzoësäure, jodsaures Natrium und m-Nitrobenzoësäure. Es ist durch diese Reaction die Möglichkeit gewährt, aus Jodnitrobenzoësäure das Jod unter Intactlassung der Nitrogruppe zu eliminiren. Die Oxydation der Jodososäure zur Jodosäure mittelst Permanganats ist nur in saurer Lösung möglich. 0,15 g der Jodososäure wurden mit einer Lösung von 0,09 g Permanganat in 3,5 ccm Wasser unter Zusatz von 0,3 g concentrirter Schwefelsäure in 1 ccm Wasser gekocht. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung schied sich ein sehr schwer löslicher gelber Körper ab. Derselbe beginnt bei 180° sich zu zersetzen und schmilzt dann langsam bei 195°. Wird er im Röhrchen über freier Flamme erhitzt, so explodirt er mit heftigem Knall. Mit Jodkaliumlösung reagirt der Körper schon in der Kälte unter Jodabscheidung. m-Jodbenzoësäure läfst sich unter keinen Umständen jodosiren. *Hr.*

Heinrich Gümbel. Ueber nitrirte o-Jod- und o-Jodosobenzoësäure [1]). — Bei Behandlung der o-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure entsteht die stickstofffreie Jodosobenzoësäure. Um zu prüfen, ob die o-Jodbenzoësäure überhaupt nitrirbar sei, wurde die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Erhitzt man die o-Jodbenzoësäure mit ungefähr dem 20 fachen Gewicht eines Gemisches von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 170 bis 175° während vier bis fünf Stunden, giefst das erkaltete Reactionsgemisch auf Eis und krystallisirt die erhaltene Säure um, so erhält man eine *nitrirte o-Jodbenzoësäure*, $C_6H_3 . CO_2H . J . NO_2$, die keine Reaction auf Jodkalium ausübt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in langen glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 192° ausfällt. Erhitzt man die o-Jodbenzoësäure mit dem erwähnten Säuregemisch auf 135 bis 140° während drei Stunden, so erhält man bei gleichem Verfahren wie oben eine Säure, welche starke Reaction auf Jodkalium zeigt. Diese *Nitro-o-jodosobenzoësäure*, $C_6H_3 . CO_2H . JO . NO_2$, krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln aus heifsem Wasser und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 186° zersetzt sie sich unter Gasentwickelung, durch Umkrystallisiren erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 194 bis 196°. Bei der Behandlung mit

[1]) Ber. 26, 2473—2475.



Jodkalium geht sie quantitativ in Nitro-o-jodbenzoësäure über, wie sie umgekehrt auch aus o-Jodnitrobenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden kann. — Bei noch höherer Temperatur liefert die o-Jodbenzoësäure mit dem Säuregemisch unter Jodentwickelung eine höher nitrirte Benzoësäure, welche nicht vollkommen jodfrei erhalten werden konnte. *Hr.*

Oechsner de Coningk[1]) bestimmte im Verfolg seiner Studien über die *Isomerie der Amidobenzoësäuren die Löslichkeitscoëfficienten derselben für verschiedene Säuren und Alkalien*, wobei er unter Löslichkeitscoëfficient die Menge der nach Ablauf von zwei Stunden in 10 ccm des Lösungsmittels gelösten Säure versteht. Danach löst Salzsäure bei 10,9° 0,929 g o-, bei 9,7° 1,283 g m-, und bei 9,2° 0,980 g p-Amidobenzoësäure. Bromwasserstoffsäure löst bei 11° 0,1753 g o-, bei 11° 0,0504 g m-, bei 10° 0,0751 g p-Amidobenzoësäure. Jodwasserstoffsäure löst bei 10,8° 0,589 g o-, bei 10,8° 0,574 g m-, bei 10,4° 1,193 g p-Amidobenzoësäure. Verdünnte Salpetersäure löst bei 8,6° 0,8775 g o-, bei 9,5° 0,1950 g m-, bei 8° 0,1484 g p-Amidobenzoësäure. Verdünnte Schwefelsäure löst bei 5° 0,380 g o-, bei 5,6° 0,336 g m-, bei 5,8° 0,382 g p-Amidobenzoësäure. Verdünnte Essigsäure löst bei 7,3° 0,0370 g o-, bei 12,5° 0,0764 g m-, bei 10° 0,0454 g p-Amidobenzoësäure. Eisessig löst bei 13,6° 0,8965 g o-, bei 10° 0,778 g m-, bei 12,5° 0,810 g p-Amidobenzoësäure. Verdünntes Ammoniak löst bei 12,5° 1,1557 g o-, bei 11,2° 1,3895 g m-, bei 11,4° 1,1486 g p-Amidobenzoësäure. Kalkwasser löst bei 11,8° 0,079 g o-, bei 11,6° 0,082 g m-, bei 11,8° 0,076 g p-Amidobenzoësäure. Barytwasser löst bei 13,5° 0,0062 g o-, bei 11,8° 0,2573 g m-, bei 12,8° 0,1842 g p-Amidobenzoësäure. *Wt.*

Oechsner de Coningk[2]) bestimmte im Verfolg seiner Untersuchung über die Isomerie der Amidobenzoësäuren die *Löslichkeit der drei isomeren Amidobenzoësäuren in neutralen Lösungsmitteln*, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Wasser. Er fand, dafs Ligroin, welches zwischen 35 und 65° siedet, keine Spur der drei Amidobenzoësäuren löst. Benzol (10 ccm) löst zwischen 0 und + 11,5° m-Amidobenzoësäure nicht, dagegen 0,0060 g p-Amidobenzoësäure bei + 12,8° und 0,0180 g o-Amidobenzoësäure bei + 11,4°. Schwefelkohlenstoff löst 0,0200 g o-Amidobenzoësäure bei + 10,9°, 0,0020 g m-Amidobenzoësäure bei + 10,8° und 0,0010 g p-Amidobenzoësäure bei + 9,5°. Neu-

[1]) Compt. rend. **116**, 510. — [2]) Daselbst, S. 588.



traler Essigäther löst 1,1690 g o-Amidobenzoësäure bei + 10°, 0,1124 g m-Amidobenzoësäure bei + 10,8° und 0,7048 g p-Amidobenzoësäure bei + 9,5°. Wasser löst bei + 12,6° 0,0340 g und bei 13,5° 0,0349 g o-Amidobenzoësäure, bei + 13,63° 0,0568 g und bei + 14,6° 0,05847 g m-Amidobenzoësäure, bei + 12,58° 0,0336 g p-Amidobenzoësäure. Danach ist also die m-Amidobenzoësäure von den drei Säuren in Wasser am leichtesten löslich und die beiden weniger leicht löslichen Säuren, die o- und p-Amidobenzoësäure, sind in Wasser fast gleich löslich. *Wt.*

Oechsner de Coningk[1]) hat im Verfolg seiner Untersuchungen[2]) über die Isomerie der Amidobenzoësäuren einige *Löslichkeitscoëfficienten der drei Amidobenzoësäuren in Aether und Alkohol* bestimmt. Er fand, dafs reiner Aether von der o-Amidobenzoësäure bei 6,8° 1,6050 g, bei 2,7° 1,0840 g, von der m-Amidobenzoësäure bei 5,6° 0,1810 g und bei 2,7° 0,1700 g, und von der p-Amidobenzoësäure bei 5,8° 0,8210 g und bei 2,7° 0,6414 g löst, und dafs reiner Alkohol von 90° von der o-Amidobenzoësäure bei 3° 0,8130 g, bei 9,6° 1,0700 g, von der m-Amidobenzoësäure bei 3° 0,1790 g und bei 9,6° 0,220 g, und von der p-Amidobenzoësäure bei 3° 0,8400 g und bei 9,6° 0,1300 g löst. Hieran anschliefsend bestimmte er noch den Löslichkeitscoëfficienten der m-Amidobenzoësäure in einer gröfseren Anzahl neutraler Lösungsmittel und fand, dafs verdünnter Aethylalkohol (1 Thl. Alkohol und 3 Thle. Wasser) bei 14,9° 0,0726 g, bei 15,3° 0,0728 g, bei 16,6° 0,0730 g, bei 16,8° 0,0734 g, Aethylalkohol von 95° bei 12,5° 0,2920 g, reiner Methylalkohol bei 10,5° 0,4046 g, Aceton bei 11,3° 0,6215 g, Jodmethyl bei 10° 0,0040 g, Jodäthyl bei 0° 0,0016 g, reines Chloroform bei 12° 0,0070 g, reines Bromoform bei 8° Spuren und Terpentinöl bei 10° ebenfalls Spuren von m-Amidobenzoësäure löst. Destillirtes Wasser endlich löst von der m-Amidobenzoësäure bei 0° 0,0430 g, bei 1,3° 0,0442 g, bei 17,1° 0,0588 g, bei 17,4° 0,0589 g, bei 17,5° 0,0589 g, bei 20° 0,0686 g, bei 23° 0,0794 g, bei 23,7° 0,0798 g, bei 28° 0,0820 g, bei 28,6° 0,0826 g, bei 33° 0,0843 g, bei 33,5° 0,0845 g, bei 33,6° 0,0845 g, bei 38° 0,1010 g, bei 41° 0,1122 g, bei 41,7° 0,1128 g, bei 46,5° 0,1377 g, bei 47,4° 0,1390 g, bei 48,1° 0,1396 g, bei 49,2° 0,1416 g, bei 51° 0,1455 g, bei 54° 0,1580 g, bei 61,6° 0,2290 g, bei 62,3° 0,2309 g, bei 65° 0,2636 g, bei 67° 0,2870 g. *Wt.*

Charles Lauth[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über die

---

[1]) Compt. rend. **116**, 758. — [2]) Siehe oben. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 969.

Carboxylderivate des Dimethylanilins, die o-, m- und p-Dimethylamidobenzoësäure. Die Darstellung der *o-Dimethylamidobenzoësäure*, $C_6H_4[-N(CH_3)_2, -COOH]$, gelang ihm nicht durch Erhitzen des Chlorhydrates der o-Amidobenzoësäure in Gegenwart von Methylalkohol, ferner nicht durch Erhitzen von Salicylsäure mit Dimethylamin und auch nicht durch Oxydation von Dimethyl-o-toluidin mit Kaliumpermanganat. Er erhielt dieselbe durch Erhitzen der in Aetznatron (1 Mol.) gelösten o-Amidobenzoësäure mit Jodmethyl (3 Mol.) in Gegenwart von Alkohol in langen, prismatischen, bei 175° schmelzenden, in Alkohol, Aether und siedendem Benzol sehr leicht mit blauer Fluorescenz sich lösenden Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich in 250 Thln. siedenden und in 500 Thln. kalten Wassers. Die Säure sublimirt äufserst leicht unter theilweiser Zersetzung in prachtvollen Nadeln. Sie besitzt saure und basische Eigenschaften und giebt mit den sauren Lösungen der gewöhnlich verwendeten Diazoverbindungen gelbe bis orangerothe und braune Farbstoffe. Die Versuche, aus der Säure durch Behandlung derselben mit wasserentziehenden Mitteln Derivate der Indigoreihe zu erhalten, schlugen fehl. Mit Chlorcalcium, Kaliumbichromat und Eisenchlorid giebt die Säure grünliche oder violette Niederschläge. Durch Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure wird sie in einen grünblauen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper übergeführt, welcher durch Alkalien entfärbt wird und beim erneuten Behandeln mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure seine grünblaue Farbe wieder annimmt. Kupferchlorür oder besser noch Chloranil verwandeln die Säure in einen violettrothen Farbstoff, welcher einen bronzegrünen, in Wasser nicht, in Alkohol löslichen Körper mit den allgemeinen Eigenschaften der Triphenylmethanfarbstoffe darstellt. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, wird in alkoholischer Lösung durch Zink in Gegenwart von Essigsäure entfärbt, und das so erhaltene Leukoderivat nimmt durch Behandeln mit Bleisuperoxyd wieder seine alte Farbe an. Der Farbstoff ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Er besitzt die Formel $C_{27}H_{29}N_3O_7$ oder $C_{26}H_{27}N_3O_7$ und ist als ein penta- oder tetramethylirtes, tricarboxylirtes Rosanilin aufzufassen. Er färbt Baumwolle, Metallbäder, besonders das Chromoxydbad, ferner mit Tannin präparirte Wolle und Baumwolle, und Seide in alkoholischer Lösung nur in Gegenwart von Essigsäure. Durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat wird der Farbstoff in der Hitze entfärbt, durch siedende Salzsäure wird er wieder

regenerirt. Mit Tetramethyldiamidobenzhydrol condensirt sich die o-Dimethylamidobenzoësäure zu einem violetten Farbstoff von der Zusammensetzung eines hexamethylirten, carboxylirten Rosanilins, welcher in Wasser und Alkohol mäſsig löslich, mit Tannin präparirte Wolle, Baumwolle und Seide schön violett färbt. Mit Benzaldehyd condensirt sie sich zu einem blauen, mit Tannin präparirte Wolle, Baumwolle und Seide in saurer Lösung blau färbenden Farbstoff von der Zusammensetzung eines dicarboxylirten Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols. Bei der Anwendung von m-Nitrobenzaldehyd zur Condensation erhält man ein mehr ins Grünliche spielendes Blau. Aus dem Condensationsproducte der o-Dimethylamidobenzoësäure mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure konnte kein Farbstoff erhalten werden. Bei der Darstellung der o-Dimethylamidobenzoësäure erhält man noch als Nebenproduct eine quaternäre *Verbindung* von der Formel $C_6H_4[-COONa, N(CH_3)_3J]$, welche die Natriumverbindung des Jodmethylats der Dimethylamidobenzoësäure darstellt und lange, in Wasser sehr leicht, in siedendem absolutem Alkohol ziemlich leicht lösliche, unter 100° schmelzende Krystalle bildet. Durch Behandeln mit Salzsäure in wässeriger Lösung geht sie in die *Verbindung* $C_6H_4[-COOH, N(CH_3)_3J]$ über, welche in mehrere Centimeter langen, bei 175° schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Benzol und Aether nicht löslichen Krystallen erhalten wird und beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Mono- und Dimethylanilin liefert. Beim Behandeln mit Blei- oder Silberoxyd geht sie in den *Körper* $C_6H_4[-COOH. -N(CH_3)_3OH]$ über, welcher in kleinen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, aus der Luft rasch Kohlensäure anziehenden Prismen krystallisirt und mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Pikrinsäure und Chromsäure gut krystallisirende Verbindungen liefert. Beim Erhitzen auf ca. 200° liefert er unter Kohlensäureabspaltung Dimethylanilin und Methylalkohol. Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure giebt er einen charakteristischen orangerothen und mit Chloranil einen violetten, wahrscheinlich mit dem eben erwähnten carboxylirten, pentamethylirten Violett identischen Farbstoff. Die *p-Dimethylamidobenzoësäure* vom Schmelzp. 235° wurde durch dreiviertelstündiges Erhitzen von p-Amidobenzoësäure (1 Mol.), mit Aetznatron (1 Mol.), Jodmethyl (2,2 Mol.) und 15 Thln. Methylalkohol auf 1 Thl. Säure dargestellt. Sie giebt bei der Einwirkung auf Chloranil, Kupferchlorür, Quecksilberbichlorür keine Farbstoffe, dagegen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol hexamethylirtes Rosanilinviolett, und

mit Benzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd Malachitgrünfarbstoffe. Die analog der o-Verbindung dargestellte, bei 150 bis 151° schmelzende *m-Dimethylamidobenzoësäure* giebt bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe, mit Benzaldehyd eine in einen Farbstoff nicht zu verwandelnde Leukobase und mit Tetramethyldiamidobenzhydrol eine geringe Menge eines violettblauen Körpers. Hieran anschliefsend untersuchte Verfasser auch noch die bei 226° schmelzende *Dimethylamidosalicylsäure* auf ihre farbstoffbildenden Eigenschaften und fand, dafs sie bei der Oxydation keinen Farbstoff bildet, sich mit Benzaldehyd nicht condensirt und mit Tetramethyldiamidobenzhydrol ein schönes, sehr blaues, aber Metallbäder nicht färbendes Violett liefert. Zur Unterscheidung der vier Amidosäuren dient folgende Reaction: Mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure giebt o-Dimethylamidobenzoësäure einen tief grünblauen Niederschlag, m-Diacetylamidobenzoësäure eine sehr flüchtige, intensiv rothbraune Färbung, p-Dimethylamidobenzoësäure eine rein braune, in Violett übergehende Färbung, und Dimethylamidosalicylsäure eine orangerothe, in Braun übergehende Färbung. Die Versuche ergeben, dafs die Einführung der Carboxylgruppe in das Dimethylanilin in Orthostellung Veranlassung zur Bildung von Farbstoffderivaten giebt, deren chemische und färbende Eigenschaften von denen der vom Dimethylanilin selbst sich ableitenden Farbstoffe sehr verschieden sind. Sie zeigen ferner, dafs die in den carboxylirten Dimethylanilinen von der Carboxylgruppe eingenommene Stelle auf die Reactionen einen starken Einflufs ausübt. Steht die Carboxyl- zur Amidogruppe in Orthostellung, erhält man carboxylirte Farbstoffe, steht sie zu ihr in Parastellung, erhält man mit den von dem Dimethylanilin selbst derivirenden Farbstoffen identische, nicht carboxylirte Farbstoffe, und steht sie endlich in Metastellung zu ihr, so ist die Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, kaum mehr vorhanden. *Wt.*

H. Finger [1]) hat seine Untersuchungen [2]) über Abkömmlinge des o-Amidobenzamids fortgesetzt. Nach ihm erhält man aus Isatosäure und wässeriger Aethylendiaminlösung *o-Amidobenzäthylenamid*, $[C_6H_4(-CONHCH_2, -NH_2)]_2$, als weifsgraue, wasserunlösliche Masse, welche aus Alkohol-Amylalkohol in schwach rosa gefärbten, glänzenden, bei 245° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe wird beim Behandeln in salz- oder salpetersaurer Lösung mit Kaliumnitrit in das *Aethylenbenzazimid*,

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 92. — [2]) JB. f. 1888, S. 1229 ff.

$[C_6H_4(-CONCH_2, -N=N)]_2$, übergeführt, welches aus Alkohol in weifsgelben, glänzenden, in Alkalien unlöslichen, bei 216° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160° entsteht Chlorbenzoësäure vom Schmelzp. 138°. Das durch Eintragen von Anthranilcarbonsäure in eine heifse Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge gewonnene *o-Amidobenzhydrazid*, $C_6H_4(-NH_2, -CONHNH_2)$, wird, aus Alkohol krystallisirt, in grofsen, monoklinen Prismen, aus Chloroform krystallisirt, in kurzen, glänzenden Nädelchen gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°. Es reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung und giebt mit Benzaldehyd ein aus Alkohol gut krystallisirendes, gelbes, bei 158 bis 159° schmelzendes Condensationsproduct. Mit cyansaurem Kali und salzsaurer Hydrazidlösung erhält man das Harnstoffderivat, welches beim Erhitzen für sich Ammoniak abspaltet. *Wt.*

G. Fortmann[1]) gelang die *Darstellung der Methyl-o-amidobenzoësäure* in gröfseren Mengen nach dem von Griefs für die Methyl-m-amidobenzoësäure angegebenen Verfahren. Die so gewonnene, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt constant bei 179°. Das *Chlorhydrat* ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Behandeln desselben mit Natriumnitrit erhält man die ans Benzol in kleinen, bei 128° schmelzenden Prismen krystallisirende *Methylnitroso-o-amidobenzoësäure*, $C_6H_4[-COOH, -N(-CH_3, -NO)]$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Methyl-o-amidobenzoësäure wird die *Acetylmethyl-o-amidobenzoësäure* als bei 192° schmelzendes Krystallpulver erhalten. *Wt.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung der p-Amidobenzoësäureester des Guajacols und Eugenols, sowie der Acetylderivate dieser Ester[2]). D. R.-P. Nr. 67923 vom 2. September 1891. — Guajacol oder Eugenol oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze werden mit p-Nitrobenzoylchlorid oder p-Nitrobenzoësäureanhydrid behandelt; oder man läfst auf ein Gemisch der Phenole (oder deren Alkalisalze) mit p-Nitrobenzoësäure (oder deren Salzen) Kohlenoxychlorid, Phosphorpentachlorid (Phosphoroxychlorid), Sulfurylchlorid oder saure Alkalisulfate einwirken. Die so gewonnenen *p-Nitrobenzoësäureester* sind schwach gelb gefärbt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das *p-Nitrobenzoylguajacol* schmilzt bei 101 bis 102° und liefert bei der Reduction das bei 145° schmelzende ***p-Amidobenzoyl-***

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 400. — [2]) Ber. 26, Ref. 518.

guajacol. Das *p-Nitrobenzoyleugenol* schmilzt bei 80,5° und liefert bei der Reduction das bei 156° schmelzende *p-Amidobenzoyleugenol.* Die entsprechenden *Acetylverbindungen* schmelzen bei 179° bezw. 160 bis 161°. Im Organismus werden diese Amidoverbindungen leicht gespalten. *Sd.*

J. A. Jesurun[1]) berichtete über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësäuresulfinid (Saccharin). Er erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf o-Benzoësäuresulfinid nach den Angaben von Brackett[2]) nicht den von diesem beschriebenen Dimethyläther von der Formel $C_6H_4[-C(OCH_3)_2-, -SO_2-]NH$, sondern den dem von Fahlberg und Liszt[3]) beschriebenen o-Sulfaminbenzoësäure-Aethyläther, $C_6H_4(-COOC_2H, -SO_2NH_2)$, analogen *o-Sulfaminbenzoësäure-Methyläther,* $C_6H_4(-COOCH_3, -SO_2NH_2)$, welcher in dünnen, bei 125 bis 126° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim 28 stündigen Erhitzen von o-Benzoësäuresulfinid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 70 bis 75° erhielt er *o-Cyanbenzolsulfochlorid,* $C_6H_4(-CN, -SO_2Cl)$, welches aus Benzol krystallisirt, derbe, bei 69 bis 70° (uncorr.) schmelzende Krystalle darstellt und ziemlich unbeständig ist. Beim Kochen mit Wasser geht es in Salzsäure und o-Cyanbenzolsulfosäure über, welche selbst nicht isolirt werden konnte, deren *Natriumsalz,* $C_6H_4(CN)SO_2ONa.H_2O$, aber in Prismen krystallisirt erhalten wurde, welche 1 Mol. Krystallwasser enthielten. Wird aber das o-Cyanbenzolsulfochlorid längere Zeit oder unter Druck bei 95 bis 100° erhitzt, erhält man die schon von Fahlberg und Barge[4]) beschriebene *o-Benzaminsulfosäure.* Wird endlich das o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzt, so entsteht durch Zersetzung der gebildeten o-Sulfaminbenzoësäure schliefslich *saures o-sulfobenzoësaures Ammonium.* Die o-Sulfobenzoësäure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure, was auch noch durch folgenden Versuch bestätigt wurde: Erhitzt man concentrirte Lösungen von o-Sulfobenzoësäure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure und man erhält nach dem Erkalten der Lösung die für das saure o-sulfobenzoësaure Ammonium charakteristischen Krystalle. Durch Einwirkung von Alkohol auf das o-Cyanbenzolsulfochlorid den o-Cyanbenzolsulfosäure-Aethyläther zu erhalten, gelang nicht. Ebenso wenig gelang es, einen Imidoäther darzu-

[1]) Ber. 26, 2286—2298. — [2]) JB. f. 1887, S. 1876 ff. — [3]) JB. f. 1886, S. 1554, 2074; f. 1887, S. 1877 ff. — [4]) JB. f. 1889, S. 1870 ff.

stellen. Das durch Behandeln von o-Cyanbenzolsulfochlorid (1 Mol.) in Benzollösung mit einer Lösung von Ammoniakgas (2 Mol.) in Benzol gewonnene *o-Cyanbenzolsulfamid*, $C_6H_4(-CN, -SO_2NH_2)$, wird, aus absolutem Alkohol krystallisirt, in Blättchen erhalten, welche bei 260° noch nicht schmelzen, in Benzol fast nicht, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ziemlich leicht, in heifsem Alkohol sehr leicht löslich sind und beim Behandeln mit Ammoniak im Ueberschufs in das unten beschriebene Pseudosaccharinamid übergehen. *o-Cyanbenzolsulfanilid*, $C_6H_4(-CN, -SO_2NHC_6H_5)$, durch Behandeln von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit der berechneten Menge Anilin dargestellt, krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 150 bis 152° schmelzenden Prismen. Erhitzt man aber das o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Anilin unter Druck auf 150°, so entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine, in Benzol löslich und daraus in gelben, bei 187 bis 189° schmelzenden Nadeln krystallisirend, nach der Formel $C_6H_4[-C(=NC_6H_5)-, -SO_2-]NC_6H_5$ zusammengesetzt ist, und die andere, in Benzol unlöslich und aus absolutem Alkohol in kleinen, bei 315° noch nicht schmelzenden Tafeln krystallisirend, sich als identisch mit dem unten beschriebenen Pseudosaccharinanilid, $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)=, -SO_2-]N$, erwies. Wird das o-Benzosäuresulfinid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf 180° erhitzt, so entsteht an Stelle des o-Cyanbenzolsulfochlorids ein isomeres Chlorid, welchem die Constitutionsformel $C_6H_4[-C(Cl)=, -SO_2-]N$ zuerkannt werden mufs und das als ein Chlorderivat einer mit dem o-Benzoësäuresulfinid (Saccharin) isomeren, hypothetischen und selbst nicht existenzfähigen Verbindung $C_6H_4[-C(OH)=, -SO_2-]N$ angesehen werden kann, welche nach Analogie mit dem Pseudoisatin und dem Pseudocarbostyril als *Pseudosaccharin* bezeichnet wird. Das so gewonnene *Pseudosaccharinchlorid*, $C_6H_4[-C(Cl)=, -SO_2-]N$, krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 143 bis 145° (uncorr.) schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit absolutem Alkohol in den *Pseudosaccharin-Aethyläther*, $C_6H_4[-C(OC_2H_5)=, -SO_2-]N$, übergeführt, welcher mit dem von Fahlberg und List (l. c.) beschriebenen Saccharin-Aethyläther, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_2H_5$, isomer ist, aus Alkohol in flachen Nadeln, aus Wasser in Blättchen krystallisirt, bei 217 bis 218° (uncorr.) schmilzt, sich in absolutem Alkohol von 17½° im Verhältnifs 1 : 625, und in siedendem Alkohol im Verhältnifs 1 : 68 löst, und beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 150° ein o-Benzoësäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoësäure, wird die Temperatur auf 300° gesteigert, in o-Benzoësäuresulfinid und saures o-sulfobenzoësaures Ammonium gespalten wird.

Beim Erhitzen des Aethers mit Alkalicarbonatlösung erhält man Alkohol und das betreffende Alkalisalz des o-Benzoësäuresulfinids; beim Erhitzen desselben mit Ammoniak entsteht Pseudosaccharinamid. Der analog dem Aethyläther gewonnene und mit dem von Brackett (l. c.) dargestellten o-Benzoësäuresulfinid-Methyläther, $C_6H_4(-Cl-,-SO_2-)NCH_3$, isomere *Pseudosaccharin-Methyläther*, $C_6H_4[-C(OCH_3)=,-SO_2-]N$, stellt, aus Methylalkohol krystallisirt, bei 182 bis 183° (uncorr.) schmelzende Säulen dar. Das mit dem o-Cyanbenzolsulfamid isomere *Pseudosaccharinamid*, $C_6H_4[-C(NH_2)=,-SO_2-]N$, wird am einfachsten durch Behandeln von Pseudosaccharinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Erhitzen desselben in Benzollösung mit der berechneten Menge Ammoniak gewonnen. Wie schon erwähnt, entsteht es auch beim Behandeln von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Ammoniak im Ueberschufs und bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf o-Cyanbenzolsulfamid. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln und kleinen, derben, bei 300° noch nicht schmelzenden Krystallen. Es löst sich in Wasser bei 17½° im Verhältnifs 1:1560, bei 100° im Verhältnifs 1:75; in absolutem Alkohol bei 17½° im Verhältnifs 1:190, bei 100° im Verhältnifs 1:125. Das beim Erhitzen von Pseudosaccharinchlorid (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) unter Druck auf 170 bis 180° entstehende *Pseudosaccharinanilid*, $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)=,-SO_2-]N$, wird auch beim Erhitzen von Pseudosaccharinamid mit Anilin unter Druck auf 200°, und wie schon oben erwähnt, beim Erhitzen von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Anilin im Ueberschufs unter Druck auf 150° gewonnen. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, bei 300° noch nicht schmelzenden Tafeln. Die Löslichkeitsverhältnisse des Pseudosaccharinanilids und des isomeren o-Cyanbenzolsulfanilids in Wasser und absolutem Alkohol sind folgende:

	Wasser von		absoluter Alkohol	
	17½°	100°	17½°	78°
Pseudosaccharinanilid . . .	1:20000	1:12000	1:1000	1:225
o-Cyanbenzolsulfanilid . . .	1:3300	1:2700	1:55	1:7

Wird endlich o-Benzoësäuresulfinid mit Phosphorpentachlorid über 230° erhitzt, so erhält man das aus Alkohol in langen, bei 42 bis 43° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirende *o-Chlorbenzonitril*, $C_6H_4(-CN,-Cl)$. — Im Anschlufs hieran weist C. Fahlberg[1]) darauf hin, dafs durch obige Untersuchung die von ihm

[1]) Ber. 26, 2299.

und List für das Saccharin und seine Salze aufgestellte Formel $C_6H_4(-Cl-, -SO_2-)N$ bestätigt ist. — Ira Remsen[1]) bemerkt zu der obigen Arbeit von Jesurun, dafs der Methyl- bezw. Aethyläther der o-Sulfaminbenzoësäure schon von ihm und A. R. L. Dohme[2]) durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methyl- resp. Aethylalkohol auf o-Benzoësäuresulfinid, und ebenso von ihnen auch schon das o-Chlorcyanbenzol erhalten worden sei. Im Ferneren theilt er mit, dafs es A. P. Saunders gelungen ist, das Chlorid der o-Sulfobenzoësäure in zwei isomere Körper zu zerlegen, von denen der eine bei 78°, der andere bei 22° schmilzt und welche beide sehr schön krystallisiren. Beide gehen beim Behandeln mit Ammoniak in Saccharin über, geben aber mit Anilin verschiedene Anilide, welche auch von C. E. Coates und E. P. Kohler aus dem Chlorid der o-Sulfobenzoësäure und Anilin erhalten wurden. Die beiden Chloride geben mit Benzol und Chloraluminium sehr schön krystallisirende Producte. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Sulfaminbenzoësäure wurde von J. M. Rich und später von Hartmann der Hauptsache nach p-Chlorcyanbenzol, $C_6H_4[-CN, -Cl(p)]$, erhalten. *Wt.*

J. Shields[3]) bestreitet in einer Notiz über die Stärke der o-Sulfobenzoësäure die Richtigkeit der von J. A. Jesurun[4]) in seiner Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësäuresulfinid gezogenen Folgerung, dafs die o-Sulfobenzoësäure eine stärkere Säure sei als die Salzsäure. J. A. Jesurun hatte dies aus dem Umstande gefolgert, dafs beim Erhitzen von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser unter Druck auf 180° die zunächst gebildete o-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung erleidet und schliefslich saures o-sulfobenzoësaures Ammonium gebildet wird, und ferner, dafs beim Erhitzen concentrirter Lösungen von o-Sulfobenzoësäure und Chlorammonium Salzsäure entweicht und saures o-sulfobenzoësaures Ammonium gebildet wird. *Wt.*

C. Fahlberg in Salbke bei Magdeburg. Verfahren zur Raffination von Rohsaccharin[5]). D. R.-P. Nr. 64624 vom 26. November 1891. — Die *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure* besitzt zu Alkalien und alkalischen Erden eine gröfsere Verwandtschaft als die *p-Sulfaminbenzoësäure.* Die Trennung der im Rohsaccharin vorhandenen Säuren kann demgemäfs durch partielle Fällung der Alkalisalze der Säuren mit stärkeren Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Essigsäure), oder aber durch partielle

---

[1]) Ber. 26, 2634. — [2]) JB. f. 1889, S. 1875 ff. — [3]) Ber. 26, 3027. — [4]) Siehe diesen JB., S. 1281 ff; Ber. 26, 2189. — [5]) Ber. 26, Ref. 29.

Absättigung des Säuregemisches mit Alkalien, alkalischen Erden oder deren Carbonaten geschehen. Im ersteren Falle kann man auch als Säure das Rohsaccharin selbst verwenden. *Sd.*

K. Hopfgartner. Ueber einige Abkömmlinge der s-Disulfobenzoësäure [1]. — Durch Erhitzen des bei 140° getrockneten Trikaliumsalzes der Disulfobenzoësäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 100° und langsames Steigern der Temperatur auf 150° oder durch Erhitzen des Gemenges im Rohr im Amylalkoholbade entsteht neben dem in Wasser löslichen, einfach sauren Kalisalz der Disulfobenzoësäure ($C_7H_4O_8S_2K_2 + 3H_2O$) das Trichlorid der s-Trisulfobenzoësäure. Aus Benzol krystallisirt letzteres mit 1 Mol. Krystallbenzol ($C_7H_3S_2O_5Cl_3 + C_6H_6$). Das Trichlorid ist wenig löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in trockenem Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Ohne Krystallbenzol schmilzt die Substanz bei 86,5 bis 87° (uncorr.). Die Ausbeute an Trichlorid durch Erhitzen im Rohr beträgt 50 bis 55 Proc., durch Erhitzen auf 100 bis 150° 25 bis 30 Proc. der Theorie. Bei längerem Stehen mit Wasser (8 bis 10 Tage) bei Zimmertemperatur bildet das Trichlorid ein Dichlorid, $C_7H_4O_6S_2Cl_2$. Letzteres entsteht auch bei $^1/_2$ stündigem Kochen des Trichlorids mit feuchtem Aether am Rückflufskühler. Dasselbe ist löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung, ebenso beim Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt. Schmelzpunkt des Dichlorids 183°. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung des Trichlorids in Benzol scheidet sich das Triamid, $C_6H_3(CONH_2)(SO_2NH_2)_2$, als weifses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem, mäfsig leicht in kochendem Wasser und warmer Essigsäure. Bei 230° fängt das Triamid an, sich zu zersetzen unter Entwickelung von Ammoniakgas. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids in Benzol etwas mehr als die berechnete Menge Anilin, so entsteht das Trianilid. Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 222°, ist löslich in Eisessig, in siedendem Aethyl- und Amylalkohol und in Aether, unlöslich selbst in kochendem Wasser, in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wird das fein zerriebene Kalisalz der Disulfobenzoësäure mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali und so viel Wasser auf 160° erhitzt, dafs bei dieser Temperatur ein dünnflüssiger Brei entsteht, so wird ein

[1] Monatsh. Chem. 14, 685—698.

Sulforest gegen Hydroxyl ausgetauscht. Die entstandene Sulfooxybenzoësäure wird durch das Bleisalz gereinigt. Nach längerem Trocknen im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure enthält die Sulfooxybenzoësäure noch 1 Mol. Wasser. Die Säure ist hygroskopisch; sie zersetzt sich, lange bevor sie schmilzt; bei 120° beginnt sie weich und zugleich braun zu werden. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihr Kaliumsalz ($C_7H_4SO_6K_2 + 3H_2O$) giebt beim Schmelzen mit der dreifachen Menge Aetzkali bei 250 bis 260° die Dioxybenzoësäure. Schmelzp. 227°. *Bru.*

C. Engler und Ed. Loew[1]) berichteten im Anschluſs an frühere Untersuchungen des Ersteren[2]) über das Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur. Sie fanden, daſs die *Phenylessigsäure* sowohl unter gewöhnlichem Atmosphärendruck als auch im geschlossenen Rohre sich beim Erhitzen auf 375° der Hauptsache nach gemäſs der Gleichung: $C_6H_5CH_2COOH = C_6H_5CH_3 + CO_2$ in Toluol und Kohlensäure, zum kleineren Theile nach der Gleichung: $2(C_6H_5CH_2COOH) = (C_6H_5CH_2)_2CO + CO_2 + H_2O$ in Dibenzylketon, Kohlensäure und Wasser spaltet. Eine geringe Menge von neben den genannten Producten noch auftretendem Kohlenoxyd rührt von einer Zersetzung des Dibenzylketons her, welches beim Erhitzen bis auf 360° sich theilweise nach der Gleichung: $(C_6H_5CH_2)_2CO + H_2 = 2C_6H_5CH_3 + CO$ in Toluol und Kohlenoxyd spaltet. Während bekanntlich die *Essigsäure* bei dunkler Rothgluth in Sumpfgas und Kohlensäure bezw. auch in Aceton, Kohlensäure und Wasser und ebenso *Benzoësäure* dabei in Benzol bezw. Diphenyl und Kohlensäure zerfällt, erleiden beide Säuren beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 390° so gut wie keine Zersetzung. Auch *Buttersäure, normale und Isocapronsäure, Bernsteinsäure und Hydrozimmtsäure* zeigen beim Erhitzen bis auf 370° nur geringe Zersetzung. Dagegen zersetzt sich *Zimmtsäure* beim Erhitzen auf 320° in Styrol, noch höher siedende Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Kohlenoxyd. *Essigsäure-Aethyläther* erleidet beim acht- bis zehnstündigen Erhitzen auf 290° keine Veränderung, während er bei Rothgluth in Essigsäure und Aethylen zerfällt. *Phenylessigsäure-Methyläther* liefert beim Erhitzen auf 360° Toluol, Methylalkohol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas. *Benzoësäure-Methyläther* zeigt beim achtstündigen Erhitzen auf 380 bis 400° keine nennenswerthe Zersetzung, dagegen wird *Benzoësäure-Aethyläther* und ebenso *Benzoësäure-Amyläther* beim Erhitzen auf 340

[1]) Ber. 26, 1436. — [2]) JB. f. 1888, S. 2839 ff.; f. 1889, S. 2832 ff.



bis 360° in Benzoësäure und Aethylen bezw. Amylen gespalten. Die Versuche ergeben, dafs die Zersetzlichkeit der Säuren beim Erhitzen mit der Zunahme der negativen Natur des Kernes (Rest des Moleküls exclusive Carboxyl) zunimmt. Während die Essigsäure noch bei 400° beständig ist, zerfällt die Phenylessigsäure theilweise schon unter 300° und vollständig bei 350°. Es darf dies auf die Steigerung des Vereinigungsbestrebens des an sich positiven Wasserstoffs des Hydroxyls zu dem Säurekern zurückgeführt werden, welche von Wasserstoff zu Methyl in der Essigsäure nur gering, vom Wasserstoff zur Gruppe $C_6H_5CH_2$ in der Phenylessigsäure durch Eintritt der negativen Phenylgruppe so erheblich verstärkt ist, dafs sich leicht Toluol bildet. Erheblich weniger macht sich der Einflufs der Phenylgruppe in der Hydrozimmtsäure bemerkbar, aber offenbar nur, weil sie hier der Carboxylgruppe ferner steht. Viel leichter zersetzlich wieder als die Hydrozimmtsäure ist die Zimmtsäure, was wieder durch den negativeren Charakter der Gruppe C_6H_5–CH=CH gegenüber der Gruppe C_6H_5–CH_2–CH_2 zu erklären ist. Die Zersetzlichkeit der Glieder einer homologen Reihe nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt erheblich zu, wobei jedoch bei den höheren Gliedern auch eine Lösung der Kohlenstoffketten eintritt. Die einfachen Ester gesättigter Alkohole zerfallen beim Erhitzen im Allgemeinen in die Säure und ein Olefin. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Leichtigkeit der Spaltung und die Bildung der Olefine zu. Ebenso liefern auch die Ester höherer Glieder der Fettsäurereihe leichter Olefine als die der unteren Glieder, so dafs also auch zunehmender Kohlenstoffgehalt der Säure einer homologen Reihe die Olefinausscheidung aus dem Ester begünstigt.

Wt.

Georg Pinkus. Zur Kenntnifs der Penthiazoline [1]. — Im Anschlufs an die Untersuchungen von Gabriel und Heymann [2] hat der Verfasser aus Thiamiden und Trimethylenbromid, oder noch besser dem niedriger siedenden Trimethylenchlorbromid, μ-Substitutionsproducte des sechsgliedrigen Penthiazolins

$$\begin{matrix} R.C\text{—}S\text{—}CH_2 \\ \ddot{N}\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \end{matrix}$$

dargestellt. *μ-Phenylpenthiazolin*, $C_{10}H_{11}SN$, wurde erhalten durch zweistündiges Kochenlassen von Thiobenzamid mit der zehnfachen Menge Trimethylenchlorbromid, Ausziehen des entstandenen brom-

[1] Ber. 26, 1077—1084. — [2] Ber. 23, 157; 24, 783.

wasserstoffsauren Salzes mit Wasser, Ausäthern behufs Entfernung von Trimethylenchlorbromid, Alkalisiren und Ausäthern der freien Base, die noch durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt wurde. Nadeln, Schmelzp. 44 bis 45°; in Wasser wenig, in anderen Solventien leicht löslich, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, nicht unzersetzt destillirbar. Ihre Salze krystallisiren gut: Pikrat in Säulen; Chromat, Ferrocyanat und Platinsalz (Schmelzp. 185°) zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus; Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_{11}NS.HCl.HgCl_2$, Nadeln, Schmelzp. 140 bis 142°. Durch Salzsäure bei 200 bis 210° zerfällt das Penthiazolin in Benzoësäure und Amidopropylmercaptan, theilweise tritt auch Schwefelwasserstoff auf. Das Chlorhydrat des Phenylpenthiazolins oxydirt sich durch Bromwasser zu einer braunen Krystallmasse, die durch absoluten Alkohol in das darin unlösliche *Homotaurin*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$, Nadeln, Schmelzpunkt über 280°, und in das lösliche, in Form des Silbersalzes isolirte *Benzoylhomotaurin*, $NH(CO.C_6H_5).(CH_2)_3.SO_3Ag$, geschieden wurde. Das *Jodmethylat*, $C_{10}H_{11}NS.CH_3J$, dargestellt durch Stehenlassen der Componenten, in Alkohol und Wasser löslich, schmilzt bei 184°, giebt mit Platinchlorid ein in gelbrothen Krystallen, Schmelzp. 191°, krystallisirendes *Platinsalz*, $(C_{11}H_{14}NSCl)_2PtCl_4$. Durch andauernde Einwirkung von Chlor wurde dieses Chlormethylat zu *μ-Methylhomotaurin*, $(CH_3)NH.(CH_2)_3.SO_3H$, oxydirt; Schmelzp. 210 bis 212°. Mit Kalilauge scheint das Jodmethylat ein öliges *Disulfid*, $[.S.(CH_2)_3.N(CH_3)COC_6H_5]_2$, zu bilden, aus welchem nach längerer Berührung mit Kali Kaliumbenzoat entsteht. Unter denselben Bedingungen, wie beim μ-Phenylpenthiazolin angegeben, wurde aus o-Thiotoluamid das *μ-o-Tolylpenthiazolin*, $C_{11}H_{13}NS$, dargestellt. Mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Die Eigenschaften der Salze sind denjenigen der typischen Base analog. *μ-p-Tolylpenthiazolin*, mit Wasserdampf schwer flüchtig. Schmelzp. 52 bis 53°. Aus α-Toluylsäurethiamid wurde das *μ-Benzylpenthiazolin* dargestellt, flüssig, spec. Gew. 1,113 bei 15° C., besitzt schierlingsartigen Geruch. Aus Thiacetamid: *μ-Methylpenthiazolin*, C_5H_9SN, farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von alkalischer Reaction, Siedep. 173° bei 757 mm Druck. Bildet mit Salzsäure Nebel. Pikrat, Schmelzp. 138°. — Aus 9 g Thiacetamid und 50 ccm siedendem Aethylenbromid wurden vom Verfasser 1,5 g reines μ-Methylthiazolin, Siedep. 144°, gewonnen. — Der Versuch mit Trimethylenchlorid und Rubeanwasserstoff mifslang. — Aus 4,5 g Xanthogenamid, $S:C.(NH_2).OC_2H_5$, und 35 ccm Trimethylenchlorbromid wurde ein bei 102 bis 103° schmelzender Körper erhalten,

dessen Analysen auf die Bruttoformel $C_4H_3NOS . {}^1/_2(Br + Cl)$ stimmten. *v. N.*

Alfred Salomon. Ueber Oxazoline und Thiazoline und eine neue Darstellungsweise der letzteren [1]. — Durch Schütteln von 1 Mol. Bromäthylaminbromhydrat, 2 Mol. 70 proc. Natriumhydrats und 1 Mol. o-Toluylchlorid unter Kühlung entsteht das *Bromäthyl-o-toluylamid*, $CH_2Br.CH_2.NH.CO.C_6H_4CH_3$, aus Ligroin Schuppen, Schmelzp. 70 bis 71°. Löst man die Verbindung in heifsem Wasser und versetzt mit Alkali, so fällt das *μ-o-Tolyloxazolin*,

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad\qquad > C.C_6H_4.CH_3, \\ CH_2-N \end{array}$$

als Oel, Siedep. 254 bis 255° (bei 755,5 mm Druck), aus. Mit Wasserdampf flüchtig. *Pikrat*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 144 bis 145°. *Chloroplatinat*, orangefarbenes Krystallpulver, Schmelzp. 188 bis 189° mit Zersetzung. Durch Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird das Oxazolin zu ursprünglichem Bromäthyltoluylamid gespalten, durch äquimolekulare Säuremenge oder besser durch Eindampfen des Bromäthyltoluylamids mit Wasser entsteht das *bromwasserstoffsaure Salz des Amidoäthyl-o-toluylates*, $HBr.NH_2.CH_2.CH_2O.CO.C_6H_4.CH_3$, wasserlösliche Täfelchen, Schmelzp. 155 bis 156°. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 187 bis 188°. Die freie Base bildet ein Oel. Durch Eindampfen des Oxazolins mit überschüssiger Salzsäure entsteht das *Chloräthyl-o-toluylamid*, $Cl.C_2H_4.NH.CO.C_7H_7$. Aus Ligroin Nadeln, Schmelzp. 72 bis 73°. — *β-Brompropyl-o-toluylamid*, $CH_3.CHBr.CH_2.NH.CO.C_7H_7$, Nadeln, Schmelzp. 85 bis 86°. *β-Methyl-(μ)-o-Tolyloxazolin*,

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.O \\ \qquad\quad : \qquad > C.C_6H_4.CH_3. \\ \qquad CH_2.N \end{array}$$

Oel, Siedep. 257 bis 258° (763 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 128 bis 129°. *Chloroplatinat*, rhombische Blättchen, Schmelzp. 180 bis 181°. *Bromhydrat des β-Amidopropyl-o-toluylates*, $[NH_2.CH_2.CH.(CH_3).OCOC_7H_7]HBr$, aus Benzol weifse, wasserlösliche Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°. *Pikrat*, Blättchen, Schmelzp. 191 bis 192°. *Chloroplatinat*, Blättchen, Schmelzp. 213 bis 214° mit Zersetzung. *β-Chlorpropyl-o-toluylamid* aus Ligroin, Nadeln, Schmelzp. 84°. — Es wurden weiter mit p-Toluylchlorid ganz analoge p-Toluylderivate dargestellt und zwar: *Bromäthyl-p-toluylamid* aus Benzol, Blättchen, Schmelzp. 128 bis 129°.

[1] Ber. 26, 1321—1330.

μ-p-Tolyloxazolin, Nadeln, Schmelzp. 66°, Siedep. 264 bis 265° (Bar. 760,2 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 187 bis 188°. *Platindoppelsalz*, Nadeln, Schmelzp. 185 bis 186° mit Zersetzung. *Bromhydrat des Amidoäthyl-p-toluylates*, rhombische, wasserlösliche Tafeln, Schmelzp. 167°. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 179 bis 180°. *Chloräthyl-p-toluylamid*, Nadeln, Schmelzp. 121 bis 122°. *β-Brompropyl-p-toluylamid*, in Wasser unlösliche Nadeln, Schmelzp. 74°, scheint bei der Schmelztemperatur in das in Wasser leicht lösliche, bei 157 bis 158° schmelzende Bromhydrat des β-Methyl-(μ)-p-tolyloxazolins überzugehen. *β-Methyl-(μ)-p-tolyloxazolin*, Oel, Siedep. 264 bis 265° (Bar. 754 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 182 bis 183°. *Platinat*, Blättchen, Schmelzp. 182 bis 184° unter Zersetzung. Das *β-Amidopropyl-p-toluylat* wurde als *Pikrat* (Schmelzp. 185 bis 186°, Nadeln) und *Chloroplatinat* charakterisirt. *β-Chlorpropyl-p-toluylamid*, aus Ligroin, weifse Nadeln, Schmelzp. 77 bis 78°. — Weiter beschreibt der Verfasser die Darstellung von Thiazolinen aus Phosphorpentasulfid und Acylderivaten bromirter Amine, was wahrscheinlich auf dem Wege der intermediär auftretenden Thiamide erfolgt. Gleiche Molekeln β-Brompropyl-o-toluylamid und Phosphorpentasulfid wurden zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, die erstarrte Schmelze mit Wasser aufgekocht, mit Alkali versetzt und im Dampfstrome destillirt ergab das *β-Methyl-(μ)-o-tolylthiazolin*. Chinolinartig riechendes Oel, Siedep. 284 bis 285° (Bar. 753,5 mm Druck), von beifsendem und brennendem Geschmack. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 135 bis 136°. — Aus Brompropylbenzamid und Phosphorpentasulfid entsteht das von Gabriel und Heymann[1]) beschriebene Methyl-μ-phenylthiazolin, aus β-Brompropyl-p-toluylamid das *β-Methyl-(μ)-p-tolylthiazolin*, Oel, Siedep. 294 bis 295° (Bar. 757,5 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 140 bis 141°. *Chlorplatinat*, Schmelzp. 175 bis 176° mit Zersetzung. — Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bromäthyl-o-toluylamid bezw. Bromäthyl-p-toluylamid entstanden o- bezw. p-Tolylthiazolin, beide Körper bereits von Gabriel und Heymann dargestellt. Die Orthoverbindung destillirt unzersetzt, Siedep. 281 bis 282° (Bar. 760,5 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 131 bis 132°. *Platinat*, Schmelzp. 199° mit Zersetzung. Das p-Tolylthiazolin, Schmelzp. 80°. *v. N.*

P. Eitner und G. Baldracco. Ueber die Einwirkung von

[1]) Ber. 24, 783.

Schwefelsäureanhydrid auf p-Tolunitril[1]). — Dabei entstand *p-Toluylsulfo-p-tolenylamidinsäureanhydrid*, welches aus Benzol in schönen, glänzenden, Krystallbenzol enthaltenden, farblosen Prismen krystallisirt, die nach der Formel $2(C_7H_7CN)_2SO_3 . C_6H_6$ zusammengesetzt sind. Analog dem Benzonitrilderivat hat der Körper die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_3C_6H_4—C=N \\ \qquad\qquad N\langle \quad \rangle SO_2, \\ CH_3C_6H_4—C—O \end{array}$$

er färbt sich bei etwa 145° gelb und schmilzt bei 161,5 bis 162° zu einer braunen Flüssigkeit. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser wird er in Imidodi-p-toluylamid und Di-p-toluylamid gespalten, welche Verbindungen schon von F. Krafft und H. Karstens[2]) dargestellt sind. Beim Digeriren in Benzollösung mit Alkohol und Wasser geht der Körper in *Sulfo-p-tolenylamidinsäure*, $(CH_3)C_6H_4C(NH_2)NSO_3H$, und p-Toluylsulfosäure-Aethyläther über. Die so erhaltene *Sulfo-p-tolenylamidinsäure* krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 250 bis 251° zu einer braunen Flüssigkeit, löst sich nicht in Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und unterscheidet sich von der Sulfobenzamidinsäure wesentlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich in Amidin und Schwefelsäure. Das *Baryumsalz*, $[C_7H_7C(NH_2)NSO_3]_2Ba$, krystallisirt in prachtvollen, farblosen Prismen. Hiernach verläuft die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf p-Tolunitril und ebensowohl auch auf o-Tolunitril ganz in gleicher Weise wie die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Benzonitril. *Wt.*

Ad. Claus veröffentlichte gemeinsam mit E. Stapelberg und Burckhard[3]) eine Untersuchung über *p-Monochlor-o-toluylsäure und ihre Derivate.* Zur Darstellung der p-Monochlor-o-toluylsäure wurde o-Acettoluid (50 g) in Eisessig (100 g) gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volum Wasser versetzt, wodurch die Masse zu einem dünnen, aus feinen Nadeln bestehenden Brei erstarrte, und mit 15 proc. Chlorkalklösung (1 Liter) unter Eiskühlung behandelt. Das auf diese Weise in schönen, seideglänzenden, farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln erhaltene *p-Chlor-o-acettoluid*, $C_9H_{10}ClNO$ (80 g), wurde durch acht- bis

---

[1]) Ber. 26, 2833. — [2]) JB. f. 1892, S. 1927 ff.; Ber. 25, 454 ff. — [3]) Ann. Chem. 274, 285.

zehnstündiges Kochen mit Kalihydrat (110 g), Wasser (100 g) und Alkohol (250 ccm) in *p-Chlor-o-toluidin*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6H_3\,\underset{[4]}{Cl}\,\underset{[1]}{NH_2}$, übergeführt, welches ein farbloses, bei 246° siedendes Oel von basischem Geruch darstellt und bei niederer Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 16° liegt. Bei der Umwandlung des p-Chlor-o-toluidins in *p-Chlor-o-tolunitril*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6H_3\,\underset{[4]}{Cl}\,\underset{[1]}{CN}$, ist zu beobachten, dafs die kalte Kupfercyanürlösung in die kalte Lösung des Diazochlorids eingetragen werden mufs. Das so erhaltene *p-Chlor-o-tolunitril* bildet ein schwach gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich aus der heifsen wässerigen Lösung in langen, kaum gelblich erscheinenden, bei 67° schmelzenden Nadeln abscheidet. Das Nitril (22 g) wird am besten durch 16 stündiges Kochen mit Kalihydrat (20 g) und Wasser (250 g) zu *p-Chlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6H_3\,\underset{[4]}{Cl}\,\underset{[1]}{COOH}$, verseift, welche aus Wasser oder Alkohol in farblosen, kleinen, bei 172° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und durch fünfstündiges Erhitzen mit der 10- bis 20 fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im geschlossenen Rohre auf 180 bis 200° in die bei 147° schmelzende p-Chlorphtalsäure, $\underset{[4]}{Cl}\,C_6H_3\,\underset{[1]}{(COOH)}\,\underset{[2]}{(COOH)}$, übergeführt wird. Das *Kaliumsalz*, $CH_3C_6H_3ClCOOK.H_2O$, bildet kleine, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das *Ammoniumsalz* feine, zu Wärzchen gruppirte, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln; das *Calciumsalz*, $(CH_3C_6H_3ClCOO)_2Ca.3H_2O$, farblose, durchsichtige, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Baryumsalz*, $(CH_3C_6H_3ClCOO)_2Ba.4H_2O$, kleine, in Wasser sehr leicht lösliche, aus farblosen Nädelchen gebildete Wärzchen. Das bei der Verseifung des Nitrils mit Kalilauge als intermediäres Product entstehende *Amid*, $CH_3C_6H_3ClCONH_2$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in feinen, farblosen Nadeln, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in schönen, grofsen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 183°. Der *Aethyläther*, $CH_3C_6H_3ClCOOC_2H_5$, durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen des Amids mit Aethylnitrit im geschlossenen Rohre auf 140° dargestellt, ist eine schwach gelblich gefärbte, ölige, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche, bei 258° siedende Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch. *a,o-p-Dichlor-o-acettoluid*, $CH_3C_6H_2Cl_2NHCOCH_3$, wird am besten durch Einwirkung von Chlor auf o-Acettoluid in alkoholischer Eisessiglösung erhalten und bildet farblose, durchsichtige, bei 186° schmelzende, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser nur wenig, in Aether und

Chloroform ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche, feine Nadeln oder dünne, platte, blattförmig sich zusammenlegende Säulen. Dasselbe (30 g) wird durch zehnstündiges Kochen mit Kalihydrat (60 g), Wasser (75 ccm) und Alkohol (120 ccm) in das prachtvolle, fingerlange, dünne, aber starre, farblose, glasglänzende, bei 55° schmelzende Nadeln bildende *a,o-p-Dichlor-o-toluidin*, $CH_3C_6H_2Cl_2NH_2$, übergeführt, welches wiederum in das lange, farblose, bei 92° schmelzende, in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildende *a,o-p-Dichlor-o-tolunitril*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[4]}{Cl}\underset{[6]}{Cl}\underset{[1]}{CN}$, umgewandelt wird. Dasselbe geht beim 10- bis 12stündigen Kochen mit Kalihydrat (5 g), Alkohol (50 ccm) und Wasser (30 g) in die *a,o-p-Dichlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[4]}{Cl}\underset{[6]}{Cl}\underset{[1]}{COOH}$, über, welche in farblosen, kleinen, glänzenden, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslichen, bei 181° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Nitrirung des p-Chlor-o-toluidins erhält man zwei Nitroderivate. Wird das p-Chlor-o-toluidin (10 g) mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,06 zusammen gerieben und der entstandene Krystallbrei in etwa 1½ Liter Wasser gelöst, krystallisirt *salpetersaures p-Chlor-o-toluidin*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_3\underset{[4]}{Cl}\underset{[1]}{NH_2}.HNO_3$, in schönen, grofsen, über einander gelagerten, hellrosa gefärbten, gegen 183° unter Zersetzung schmelzenden Platten aus. Wird dasselbe unter Eiskühlung in die 16- bis 17fache Menge reinen Schwefelsäurehydrats eingetragen, entsteht bei 128° schmelzendes *a,m-Nitro-p-chlor-o-toluidin*, wird dagegen das Schwefelsäurehydrat mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt, so entsteht neben dem a,m-Nitro-p-chlor-o-toluidin noch bei 118 bis 119° schmelzendes *a,o-Nitro-p-chlor-o-toluidin*. *a,o-Nitro-p-chlor-o-acettoluid*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[6]}{NO_2}\underset{[4]}{Cl}\underset{[1]}{NHCOCH_3}$, durch Lösen von Chloracettoluid (3 g) unter Eiskühlung in Schwefelsäurehydrat (50 g) und Versetzen der Lösung mit Salpetersäure (10 ccm) vom spec. Gew. 1,45 gewonnen, bildet schwach röthlich gefärbte, glasglänzende, in heifsem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 187° schmelzende Nadeln und wird durch Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure zu dem in prachtvollen, metallglänzenden, gelben, bei 118 bis 119° schmelzenden, in Wasser nicht, in verdünnten Säuren schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Blättchen krystallisirenden *a,o-Nitro-p-chlor-o-toluidin*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[6]}{NO_2}\underset{[4]}{Cl}\underset{[1]}{NH_2}$, verseift. Das hieraus gewonnene *a,o-Nitro-p-chlor-o-tolunitril*,

$\underset{[2]}{CH_3}\,C_6\underset{[6]}{H_2}\,\underset{[4]}{NO_2}\,\underset{[1]}{Cl}\,CN$, stellt, aus Alkohol krystallisirt, bei 140° schmelzende, goldgelbe, glasglänzende, durchsichtige Säulen und Prismen dar, welche die gewöhnlichen Lösungsverhältnisse zeigen, und wird durch zehnstündiges Kochen mit etwa 60proc. Schwefelsäure zu der feine, kaum gelblich gefärbte, glasglänzende, bei 189° schmelzende Nadeln bildenden *a, o-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6\underset{[6]}{H_2}\,\underset{[4]}{NO_2}\,\underset{[1]}{Cl}\,COOH$, verseift. Das schon oben erwähnte *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluidin*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6\underset{[5]}{H_2}\,\underset{[4]}{NO_2}\,\underset{[1]}{Cl}\,NH_2$, wird in prachtvollen, durchsichtigen, prismatischen, in Wasser nicht, in Ligroin wenig, in Aether und Alkohol leicht löslichen, bei 118° schmelzenden Säulen erhalten. Das daraus gewonnene *a, m-Nitro-p-chlor-o-tolunitril*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6\underset{[5]}{H_2}\,\underset{[4]}{NO_2}\,\underset{[1]}{Cl}\,CN$, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, regelmäfsigen, dicken, braunen, glasglänzenden, durchsichtigen, bei 86° schmelzenden, in heifsem Wasser etwas, in Alkohol leicht löslichen Prismen und wird zu der weiter unten beschriebenen, bei 193° schmelzenden *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure* verseift, welche auch beim Nitriren der p-Chlor-o-toluylsäure entsteht. Bei der Nitrirung der p-Chlor-o-toluylsäure erhält man, wenn dieselbe mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 bei einer 110 bis 120° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird, stets nur zwei Mononitroproducte, die beiden m-Nitrosäuren, von denen die eine, die bei 193° schmelzende (5)-Nitrosäure, stets in gröfserer Menge entsteht als die ihr isomere, bei 186° schmelzende (3)-Nitrosäure. Die Trennung der beiden Säuren wird durch ihr Magnesiumsalz erreicht, indem das Magnesiumsalz der (3)-Nitrosäure in Wasser leichter löslich ist wie das der (5)-Nitrosäure. Beide Mononitrosäuren geben bei weiterer Nitrirung dieselbe Dinitrochlortoluylsäure, welche die Dimetaverbindung darstellt und auch beim Erhitzen der p-Chlor-o-toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 160° entsteht. Die so erhaltene, bei 186° schmelzende *m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}\,C_6\underset{[3]}{H_2}\,\underset{[4]}{NO_2}\,\underset{[1]}{Cl}\,COOH$, ist in Alkohol und Aether u. s. w. sehr leicht, in kaltem Wasser so gut wie nicht löslich, löst sich aber in siedendem Wasser und verdünnter Salpetersäure bedeutend leichter als die (5)-Mononitrosäure und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, meist an einander hängenden, prismatischen Säulen. Das *Kaliumsalz*, $CH_3C_6H_2NO_2ClCOOK.H_2O$, bildet feste, harte, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, anscheinend aus verwachsenen Octaëdern bestehende Krystallkrusten, das *Magnesiumsalz*,

$[CH_3C_6H_2NO_2ClCOO]_2Mg . 5H_2O$, feine, farblose, zu Warzen vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche, glänzende Nädelchen. Die bei 193° schmelzende *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[5]}{NO_2}\underset{[4]}{Cl}\underset{[1]}{COOH}$, wird auch, wie oben schon erwähnt, aus dem entsprechenden Nitrochlor-o-toluidin gewonnen, ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und verdünnter Salpetersäure nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, farblosen, glasglänzenden, prismatischen, meist zu Sternen und Rosetten vereinigten Säulen. Das *Kaliumsalz*, $CH_3C_6H_2NO_2ClCOOK . {}^1/_2H_2O$, wird in derben, platten, farblosen, in Wasser leicht löslichen, meist treppenartig an einander gewachsenen Prismen, das *Magnesiumsalz*, $[CH_3C_6H_2NO_2ClCOO]_2Mg . 4H_2O$, in farblosen, kleinen, fünfkantigen, platt abgestumpften Säulen erhalten, welche in Wasser schwerer löslich sind als das isomere Salz der (3)-Nitrosäure. Beim Erhitzen mit Anilin auf 160 bis 170° geht die (5)-Nitrosäure in die schön orangerothe, feine, bei 223° schmelzende Nadeln bildende *a, m-Nitro-p-anilido-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_2\underset{[5]}{NO_2}\underset{[4]}{(NHC_6H_5)}\underset{[1]}{COOH}$, über. Die *m-a, m-Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H\underset{[3]}{(NO_2)}\underset{[5]}{(NO_2)}\underset{[4]}{Cl}\underset{[1]}{COOH}$, endlich stellt auch in heifsem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, bei 212° schmelzende, farblose, flache, nach einiger Zeit porcellanartig undurchsichtig erscheinende Nadeln oder Bänder dar. — In einer Berichtigung theilt Claus [1]) mit, dafs der Schmelzpunkt des *p-Chlor-o-toluidins*, der hier (siehe S. 1292) bei 16° angegeben ist, später, nach wiederholtem raschem Destilliren des p-Chlor-o-toluidins, den früheren Angaben [2]) gemäfs zu 29 bis 30° gefunden wurde. Offenbar wird durch das wiederholte, rasche Destilliren eine verunreinigende Substanz zerstört, welche dem p-Chlor-o-toluidin wohl von der Darstellung her, in Folge der Chlorirung mit Chlorkalk, anhaftet, und schon in geringer Menge, ohne die Zusammensetzung des Körpers merkbar zu verändern, den Schmelzpunkt auf 16° herabdrückt. *Wt.*

Ad. Claus und R. Bayer [3]) haben die Untersuchung von Krüger [4]) über die Monochlorderivate des o-Xylols und ihre Beziehungen zu den Chlor-o-toluylsäuren wiederholt und seine Angaben im Allgemeinen bestätigt gefunden. Sie fanden, dafs gemäfs den Angaben von Krüger (l. c.) bei der Chlorirung des

---

[1]) Ann. Chem. **276**, 347. — [2]) Beilstein's Lehrbuch, 2. Aufl., Bd. 2, S. 318. — [3]) Ann. Chem. **274**, 304. — [4]) JB. f. 1885, S. 738 ff.

o-Xylols die beiden Monochlorderivate entstehen, welche durch die Sulfosäuren getrennt werden. Die Trennung der beiden Sulfosäuren geschieht vermittelst ihrer Baryumsalze. Die aus dem in heifsem Wasser leicht löslichen Baryumsalze abgeschiedene *(4)-Chlor-o-xylyl-(5)-sulfosäure*, $(CH_3)_2C_6H_2ClSO_3H$, löst sich in 12 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in grofsen, perlmutterglänzenden Blättern, aus verdünnteren Lösungen in langen, farblosen Nadeln oder kurzen, derben Säulchen. Die aus dem in heifsem Wasser nur wenig löslichen Baryumsalze abgeschiedene *(3)-Chlor-o-xylyl-(6)-sulfosäure* löst sich in etwa 23 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und bildet kleine farblose, prismatische Nädelchen. Die Abspaltung der Sulfogruppen aus den beiden Säuren wurde am besten durch überhitzten Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure erreicht und die beiden so erhaltenen *Chlor-o-xylole* mit den von Krüger (l. c.) beschriebenen völlig identisch gefunden. Die Oxydation der Chlor-o-xylole zu den entsprechenden Chlortoluylsäuren wurde durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen derselben mit etwa ihrem 20 fachen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10 im geschlossenen Rohre auf 160° erreicht. Aus dem bei 191,5° siedenden unsymmetrischen Chlor-o-xylol wurde auf diese Weise ein Gemisch zweier Säuren gewonnen, welche durch ihre Calciumsalze getrennt wurden. Entgegen den Angaben von Krüger (l. c.) ergab es sich nun, dafs aus dem leichter löslichen, mit 3 Mol. Krystallwasser in Nadeln krystallisirenden Calciumsalze die von Claus und Stapelberg (siehe vorstehendes Referat) beschriebene *p-Chlor-o-toluylsäure* vom Schmelzp. 170° gewonnen wird. Die aus dem schwerer löslichen, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirenden Calciumsalze erhaltene Säure ist die *a, m-Chlor-o-toluylsäure*, deren Schmelzpunkt nicht, wie Krüger (l. c.) angiebt, bei 166°, sondern bei 130° liegt. Dieselbe Säure wurde auch noch durch directes Chloriren von o-Toluylsäure, aber mit dem Schmelzp. 137° erhalten. Die aus dem bei 189,5° siedenden benachbarten Chlor-o-xylol als einziges Oxydationsproduct gewonnene *m-Chlor-o-toluylsäure* schmilzt bei 155°; sie entsteht auch neben der a, m-Chlor-o-toluylsäure bei der directen Chlorirung der o-Toluylsäure, aber stets in geringerer Menge als jene. *Wt.*

J. Beckenkamp[1]) hat die genaue krystallographische Bestimmung zweier Salze ausgeführt, welche von Claus und Davidsen dargestellt worden sind, nämlich des Magnesiumsalzes

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 131—132.

der a-m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure[1]), $(CH_3 . C_6H_2 . NO_2 . Cl . CO_2)_2Mg + 8H_2O$, und des Baryumsalzes der m-a-m-Dinitro-o-chlor-p-toluylsäure[2]), $(CH_3 . C_6H . NO_2 . NO_2 . Cl . CO_2)_2Ba + H_2O$. *Hr.*

Edmund Kloeppel. Ueber jodirte und jodosirte p-Toluylsäuren[3]). — Auf Grund der bei der Untersuchung der Jodosobenzoësäure beobachteten Thatsachen, dafs von den drei isomeren Jodbenzoësäuren nur die o-Jodbenzoësäure sich zu einer Jodosoverbindung oxydiren liefs, während die m-Jodbenzoësäure gar keine und die p-Jodbenzoësäure nur bei Substitution einer Nitrogruppe im Benzolkern eine Jodosoverbindung ergab, wurde die eine der nächst höheren Homologen der Benzoësäure, die p-Toluylsäure, in den angedeuteten Richtungen untersucht. — Zur Gewinnung der *m-Jod-p-toluylsäure*, $C_6H_3 . \overset{1}{C}O_2H . \overset{3}{J} . \overset{4}{C}H_3$, wurde durch Eintragen von p-Toluylsäure in rothe, rauchende Salpetersäure die von Fittig und Ramsay[4]) beschriebene m-Nitro-p-toluylsäure vom Schmelzp. 188 bis 189° dargestellt. Diese wurde durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure in die Amidosäure und letztere nach der Diazotirung mit Jodkalium in die Jodtoluylsäure übergeführt. Die anfangs röthlich gefärbte Säure wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure in mikroskopischen weifsen Prismen vom Schmelzp. 205 bis 206° erhalten. Aus Aether krystallisirt sie in langen, weifsen Nädelchen. Sie ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Beim Behandeln der Säure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat wurde der gröfste Theil verbrannt, eine Jodosoverbindung entstand nicht. Beim Eintragen der Säure in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure wurden zwei isomere *Mononitro-m-jod-p-toluylsäuren* vom Schmelzp. 162 bis 164° und 235 bis 237° erhalten. Wird dagegen die Säure mit etwa der 20fachen Menge rother, rauchender Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht, so bildet sich beim Eingiefsen in viel Eiswasser ein weifser, flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen mit Aether als Pulver vom Schmelzp. 160° zurückbleibt. Der Körper ist *Nitrojodosotoluylsäure*, $C_6H_2 . CH_3 . JO . NO_2 . CO_2H$; er macht aus Jodkalium in der Kälte Jod frei. Diese Jodosoverbindung konnte aus dem *Jodidchlorid* der *m-Jod-p-toluylsäure* erhalten werden. Dieses scheidet sich als schwach gelblicher Niederschlag beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung der Jodtoluylsäure in Chloroform aus, welcher

[1]) Ann. Chem. 265, 341. — [2]) Daselbst, S. 349. — [3]) Ber. 26, 1733—1738. — [4]) Ann. Chem. 168, 251.

bei 193 bis 195° schmilzt und die Zusammensetzung $C_6H_3 . CH_3 . JCl_2 . CO_2H$ besitzt. Es wird beim Behandeln mit chemisch reinem Natron in unterchlorige Säure und m-Jod-p-toluylsäure gespalten. Es haben sich demnach für die m-Jod-p-toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoësäuren, welche das Jod nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren. — Zur Darstellung der o-Jod-p-toluylsäure wurde vom Nitro-p-toluidin, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{4}{N}H_2$, ausgegangen, welches nach Sandmeyer in das o-Nitro-p-Tolunitril, $C_6H_3 . \overset{1}{C}N . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{C}H_3$, übergeführt wurde. Das Nitril wurde durch Zinnchlorür und Salzsäure zum Amidonitril reducirt und das letztere zwei Tage lang mit überschüssigem alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die o-Amido-p-toluylsäure ausgefällt. Die Amidosäure wurde diazotirt und durch Zusatz von Jodkalium die *o Jod-p-toluylsäure*, $C_6H_3 . \overset{1}{C}O_2H . \overset{2}{J} . \overset{4}{C}H_3$, erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, allmählich röthlich werdenden Nädelchen vom Schmelzp. 127°. Das auf bekanntem Wege dargestellte Jodidchlorid der Säure, welches in gelblichen Nadeln anschiefst, wurde mit Natronlauge in der Kälte verrieben. Aus der Lösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag erhalten, der schon in der Kälte aus Jodkalium Jod frei machte. Die entstandene *o-Jodoso-p-toluylsäure*, $C_6H_3 . CO_2H . JO . CH_3$, zeigte einen unregelmäfsigen Schmelzpunkt. Aus wenig Wasser krystallisirt, schmolz sie bei 186° unter Zersetzung, aus viel Wasser krystallisirt schon bei 167 bis 169°. Das Jodidchlorid zerfällt also ganz glatt nach der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3{<}^{JCl_2}_{CO_2H} + 2NaOH = CH_3 . C_6H_3{<}^{JO}_{CO_2H} + 2NaCl + H_2O.$$

Das *Natriumsalz* der Jodoso-p-toluylsäure bleibt beim Eindampfen seiner Lösung in hellgelben, glänzenden Lamellen zurück und läfst sich bei 106° ohne Zersetzung trocknen. Das *Silbersalz* ist ein weifser, rasch gelb werdender Niederschlag, der aus Jodkalium Jod frei macht, beim raschen Erhitzen im Capillarrohr sich unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt, im offenen Tiegel jedoch ohne Gefahr und Verlust sich einäschern läfst. Demnach hat die Untersuchung für die o-Jod-p-toluylsäure das nach dem Verhalten der o-Jodbenzoësäure zu erwartende Resultat gehabt: das Jod in Orthostellung zur Carboxylgruppe läfst sich in die Jodosogruppe überführen. *Hr.*

F. Klingemann[1]) veröffentlichte einige Beiträge zur Kenntnifs der Diphenylessigsäure. Die Untersuchung derselben wurde unternommen, einmal um die Identität der Pyroamarsäure mit der Aethyldiphenylessigsäure festzustellen, und dann, um durch Einwirkung von Diphenylacetylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Phenyldesoxybenzoin zu erhalten, um zu untersuchen, ob das in diesem Keton zwischen den beiden Phenylgruppen und der Carboxylgruppe befindliche Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt werden könne oder nicht. Die Darstellung der *Diphenylessigsäure* gelingt leicht durch Reduction der Benzilsäure (50 ccm) in Eisessiglösung (200 g) mit Jodwasserstoffsäure (12 bis 13 g) und ebenso viel rothem Phosphor. Die Säure wird aus dem Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Durch Behandeln in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid wird sie in das eine gelbe Flüssigkeit darstellende *Chlorid* übergeführt, welches, in ätherischer Lösung mit Anilin behandelt, in das in farblosen, bei 180° schmelzenden Nadeln umkrystallisirende *Diphenylacetanilid*, $C_{20}H_{17}NO$, übergeht. Das in analoger Weise erhaltene *Diphenylacetophenylhydrazid*, $C_{20}H_{18}N_2O$, bildet farblose, bei 168° schmelzende Nadeln. Das *Diphenylessigsäureamid* wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids gewonnen, durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das *Nitril* und dieses durch Kochen mit Jodäthyl und Natriumäthylat in das *Aethyldiphenylacetonitril*, $C_{16}H_{15}N$, übergeführt, welches ein farbloses, dickes, unter 13 mm Druck ohne Zersetzung bei 183° siedendes Oel darstellt und durch vierstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 210° zu *Aethyldiphenylessigsäure*, $C_{16}H_{16}O_2$, verseift wird. Die so erhaltene *Aethyldiphenylessigsäure* krystallisirt aus Alkohol in schönen, farnkrautähnlichen Blättchen, aus Benzol in schönen, durchsichtigen Krystallen und schmilzt bei 173 bis 174°, sie ist also mit der bei 95 bis 96° schmelzenden Pyroamarsäure nicht identisch. Der Ersatz des Wasserstoffs im Diphenylacetonitril durch die Aethylgruppe ist Verfasser später nie mehr gelungen. Bei der Einwirkung von Diphenylacetonitril auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde der Hauptsache nach Triphenylmethan und nur in sehr geringer Menge *Phenyldesoxybenzoin*, $C_{20}H_{16}O$, in weifsen, sehr leichten, in Alkohol ziemlich leicht löslichen, bei 125 bis 128° schmelzenden Nadeln erhalten.

[1]) Ann. Chem. **275**, 83.

Daneben entstand noch eine ganz geringe Menge *Hexaphenyläthan*, $C_{38}H_{30}$, in schönen, gelben, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen, bei 168° schmelzenden Kryställchen. Zu einer weiteren Untersuchung reichte die Menge des so gewonnenen Phenyldesoxybenzoins nicht hin. *Wt.*

E. Fiquet[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die Condensation aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäure. Die Darstellung der Cyanessigsäure geschah in der Weise, dafs Monochloressigsäure (1000 g) in Wasser (2 Liter) gelöst, mit Natriumbicarbonat gesättigt und bei Wasserbadtemperatur mit fein gepulvertem Cyankalium (700 g) behandelt wurde. Hiernach wurde die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt, genau die zur Sättigung des mit der gebildeten Cyanessigsäure verbundenen Alkalis nöthige Menge Salzsäure zugegeben, vom ausfallenden Chlorkalium und Chlornatrium abfiltrirt, die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume eingedampft, das jetzt aus der Lösung noch ausfallende Chlorkalium und Chlornatrium nochmals abfiltrirt und die Lösung dann im luftverdünnten Raume völlig eingeengt. Zur völligen Reinigung wurde die so erhaltene Cyanessigsäure in das Bleisalz übergeführt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Cyanessigsäure nun aus ätherischer Lösung in grofsen, bei 69 bis 70° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten. Fiquet fand nun, dafs beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Cyanessigsäure auf 180° nach der Gleichung $C_6H_5COH + CH_2(CN)COOH = C_6H_5{-}CH{=}C(CN)COOH + H_2O$ *Phenylcyanacrylsäure* entsteht, welche kleine, weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Essigsäure lösliche, geruch- und geschmacklose, bei 180° schmelzende und bei 185 bis 190° sich zersetzende Krystalle bildet. Die Phenylacrylsäure nimmt kein Brom auf, beim Erwärmen mit Kalilauge giebt sie Benzoësäure und Malonsäure. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 170 bis 180° wird sie wieder in Benzaldehyd und Cyanessigsäure übergeführt. Der beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Phenylcyanacrylsäure sich bildende *Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_5{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt in schönen, farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure löslichen, bei 51° schmelzenden und sich gegen 350° zersetzenden Nadeln. Der analog dargestellte *Phenylcyanacrylsäure-Methyläther*, $C_6H_5{-}CH{=}C(CN)COOCH_3$, ist ebenfalls in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure löslich, schmilzt bei 80°

[1]) Ann. chim. phys. [6] 29, 433.

und bildet klinorhombische, tafelförmige Prismen. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,5023:1:2,3610$, der Prismenwinkel $= 98^0 37'$. Die meisten Krystalle zeigen nur die Prismenflächen p und m, einige eine hintere Hemipyramide $b^{1/2}$ und ein Orthopinakoid h'. Gemessene Winkel sind: $p:m = (001):(110) = 85^0 12'$; $m:b^{1/2} = (110):(111) = 20^0 3'$; $p:h' = (100):(001) = 81^0 29'$; $m:m = (110):(110) = 112^0 6'$; $h':b^{1/2} = (100):(111) = 60^0 48'$. Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther erhält man eine aus 1 Mol. *Phenylcyanacrylsäureamid* und 1 Mol. *Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther* bestehende Doppelverbindung, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure lösliche, bei 187° schmelzende Krystalle bildet. Durch rauchende Salpetersäure wird die Phenylcyanacrylsäure zu p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 238° oxydirt. Beim Behandeln von Phenylcyanacrylsäure mit Phosphorpentachlorid entsteht ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Benzylidencyanacetylchlorid, welches letztere aber nicht im reinen Zustande gewonnen werden konnte. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt auf 185 bis 190° spaltet die Phenylcyanacrylsäure Kohlensäure ab und verwandelt sich in das *Cinnamenylnitril*, $C_6H_5-CH=CH-CN$, welches eine unter 280 mm Druck bei 158 bis 159° und unter 760 mm Druck bei 254 bis 256° siedende farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,037 darstellt. Beim Behandeln des Cinnamenylnitrils in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak erhält man *Sulfocinnamid*, $N(-C_9H_7S, =H_2)$, in gelben, in Wasser löslichen und bei 112° schmelzenden Blättchen. Leitet man Salzsäuregas in ein siedendes Gemisch von Cinnamenylnitril und Wasser, so entsteht Zimmtsäure, und behandelt man Cinnamenylnitril in der Wärme mit Kalilauge von 36° Bé., so entsteht zimmtsaures Kalium. Brom verbindet sich mit dem Cinnamenylnitril zu dem *Phenyldibrompropionylnitril*, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CN$, welches eine dicke, gelbliche Flüssigkeit ohne ausgesprochenen Geruch darstellt. Von den Salzen der Phenylcyanacrylsäure krystallisirt das *Natriumsalz*, $C_6H_5-CH=C(CN)COONa$, in kleinen, weifsen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslichen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_6H_5-CH=C(CN)COOAg$, in kleinen, mikroskopischen Nadeln, das *Kupfersalz*, $[C_6H_5-CH-C(CN)COO]_2Cu$, in schönen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Ebenso wie Benzaldehyd reagirt auch m-Toluylaldehyd bei 150 bis 160° mit Cyanessigsäure unter Bildung von *m-Kresylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$, welche in weifsen, bei 156° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol leicht löslichen Krystallen erhalten wird und

beim Erhitzen mit Kalilauge von 36° Bé. Toluylsäure vom Schmelzp. 105° liefert. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Kresylcyanacrylsäure dargestellte *m-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt in langen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslichen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Der in gleicher Weise gewonnene *m-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$, bildet feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Benzol leicht lösliche, bei 95° schmelzende Nadeln. Wird die Kresylcyanacrylsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in das eine unter 30 mm Druck bei 170° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,03 darstellende *m-Methylcinnamenylnitril*, $C_6H_4(CH_3)-CH=CH-CN$, welches durch Kalilauge in der Wärme zu der m-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 110 bis 111° verseift wird. Die beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit p-Toluylaldehyd entstehende *p-Kresylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$, gleicht in ihren Eigenschaften völlig der m-Säure, sie schmilzt bei 214°. Der *p-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt in schönen, bei 94° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Essigsäure löslichen Nadeln, der *p-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$, in feinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 110 bis 112° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf circa 220° verwandelt sich die p-Kresylcyanacrylsäure unter Kohlensäureabspaltung in das *p-Methylcinnamenylnitril*, $C_6H_4(CH_3)-CH=CH-CN$, welches in Alkohol und Benzol lösliche, in Wasser unlösliche, bei 79 bis 80° schmelzende Krystalle bildet und durch Kalilauge in der Wärme zu der p-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 197° verseift wird. Die endlich durch Erhitzen von Cyanessigsäure mit o-Toluylaldehyd auf ca. 200° entstehende *o-Kresylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$, ähnelt in ihrem Aussehen mehr der p-Säure als der m-Säure. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol und schmilzt bei 202°. Der *o-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt in weifsen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 60° schmelzenden Nadeln, der *o-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther*, $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$, ebenfalls in weifsen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 89 bis 90° schmelzenden Nadeln. Das beim Erhitzen der o-Kresylcyanacrylsäure unter Kohlensäureabspaltung entstehende o-Methylcinnamenylnitril wird durch Kalilauge zu der

o-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 169° verseift. Die beim Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit Cyanessigsäure auf 160 bis 170° sich bildende *p-Nitrophenylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(NO_2)$–CH=C(CN)COOH, krystallisirt in kleinen, weifsen, bei 208° schmelzenden Blättchen, der *Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)$–CH=C(CN)$COOC_2H_5$, in feinen, weifsen, in Alkohol sehr leicht löslichen, bei 169 bis 170° schmelzenden Nadeln. Die in gleicher Weise gewonnene *o-Nitrophenylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(NO_2)$–CH=C(CN)COOH, ist in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 226 bis 228°. Die *m-Nitrophenylcyanacrylsäure*, $C_6H_4(NO_2)$–CH–C(CN)COOH, endlich bildet kleine, weifse, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei 214 bis 216° schmelzende Krystalle. Die beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit Zimmtaldehyd sich bildende *Cinnamenylcyanacrylsäure*, C_6H_5–CH=CH–CH=C(CN)COOH, wird in gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 212° schmelzenden Krystallen erhalten. Sie wird beim Erhitzen mit Kalilauge von 36° Bé. unter Bildung von Zimmtsäure und beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Bildung von p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 238° gespalten. Der *Cinnamenylcyanacrylsäure-Aethyläther*, C_6H_5–CH=CH–CH=C(CN)$COOC_2H_5$, krystallisirt in grofsen, gelblichen, in Wasser unlöslichen, bei 118 bis 120° schmelzenden Nadeln, der *Cinnamenylcyanacrylsäure-Methyläther*, C_6H_5–CH=CH–CH=C(CN)$COOCH_3$, in gelblichen, in Wasser unlöslichen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Cinnamenylcyanacrylsäure Kohlensäure ab unter Bildung von *Cinnamenylacrylsäurenitril*, welches eine farblose, unter 285 mm Druck bei 159° und unter gewöhnlichem Druck bei 285° siedende Flüssigkeit darstellt, die sich unter Braunfärbung an der Luft oxydirt. Das Cinnamenylacrylsäurenitril wird durch Brom in das eine zähe Flüssigkeit darstellende *Tetrabromphenylvaleriansäurenitril* umgewandelt. Durch Erhitzen mit Kalilauge von 36° Bé. wird das Cinnamenylcyanacrylsäurenitril zu *Cinnamenylacrylsäure*, $C_{11}H_{10}O_2$, verseift, welche aus Petroläther in schönen, charakteristischen, bei 165 bis 166° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Von den Salzen der Cinnamenylcyanacrylsäure ist das *Silbersalz*, C_6H_5–CH=CH–CH=C(CN)COOAg, amorph und unlöslich in Wasser, das *Kupfersalz*, $[C_6H_5$–CH=CH–CH=C(CN)COO$]_2$Cu, ein grünlichgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Versuche zeigen, dafs die Cyanessigsäure sich in gleicher Weise wie die Essigsäure mit den Aldehyden verbindet. Das Vorhandensein der Cyangruppe scheint die Reaction noch zu begünstigen, da es genügt, das Ge-

misch von Aldehyd und Cyanessigsäure zu erhitzen, um die Verbindung herbeizuführen, während die Essigsäure sich mit den Aldehyden nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohre oder in Gegenwart von Chlorzink verbindet. *Wt.*

C. Liebermann und H. Finkenbeiner. Ueber optisch actives Zimmtsäuredichlorid[1]). — Durch die Strychninmethode kann das Zimmtsäuredichlorid in zwei optisch active Componenten gespalten werden. Man wendet zweckmäfsig 2 Mol. Zimmtsäuredichlorid auf 1 Mol. Strychnin an. Da aus der alkoholischen Lösung eine freiwillige Ausscheidung des Stychninsalzes nicht eintritt, so wird dieselbe durch Einstreuen einiger Krystalle Strychninsalz des Zimmtsäuredibromides herbeigeführt. Durch viermaliges Umkrystallisiren wird ein Rechtszimmtsäurechlorid vom Drehvermögen $\alpha_D = + 67,3^0$ erhalten, während es noch nicht gelungen ist, das Drehvermögen der Linkssäure höher als $- 44^0$ zu bringen. *Hz.*

C. Liebermann. Ueber das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids[2]). — L. Meyer[3]) hatte auf Veranlassung des Verfassers bereits gezeigt, dafs Zimmtsäuredibromid durch Strychnin in optisch active Componenten zerlegt werden kann. Diese Erscheinung ist weiter verfolgt worden, und es ist gelungen, ein Rechtsdibromid vom Drehvermögen $\alpha_D = + 68,3^0$ und ein Linksdibromid von $\alpha_D = - 45,8^0$ darzustellen. Ausführlich wird die beste Methode zur Spaltung des Bromids beschrieben, wobei sich als geeignete Mischungsverhältnisse 20 g Zimmtsäuredibromid, 400 ccm absoluter Alkohol, 11 g Strychnin, 220 ccm absoluter Alkohol erwiesen. Die Krystallisation nimmt längere Zeit in Anspruch. Zur Darstellung der strychninfreien Säure aus dem Salz wurde letzteres mit Wasser und Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Da das Zimmtsäuredibromid zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so sind vier active und zwei racemische Säuren möglich, worauf bei weiterer Untersuchung besonders geachtet werden soll. — Aehnlich, nur einfacher als bei dem Zimmtsäuredibromid, liegen die Verhältnisse bei den Dibromiden der Fumar- und Maleïnsäure. Diese in analoger Weise zu zerlegen, gelang nicht. Das Fumarsäuredibromid hat nur eine geringe Neigung zur Bildung krystallisirter neutraler Alkaloidsalze, dagegen entstehen leicht schwer lösliche saure Salze. Analysirt wurden die sauren Salze mit Strychnin, Brucin, Cocaïn und Cotarnin. *Hz.*

---

[1]) Ber. 26, 833—834. — [2]) Daselbst, S. 245—252. — [3]) Ber. 25, 3121.

C. Liebermann und A. Hartmann. Ueber die optisch activen Zimmtsäuredibromide [1]). — Die fractionirte Trennung der optisch activen Zimmtsäuredibromide mittelst der Strychninsalze [2]) ergab eine Rechtssäure, deren Drehvermögen $\alpha_D = + 67$ bis $67,5^0$ ist. Die Linkssäure besitzt ein Drehvermögen $\alpha_D = - 65,7^0$. Im Besitz der Strychninsalze der hochdrehenden Säuren kann man die Zerlegung des racemischen Dibromides wesentlich beschleunigen, indem man zu einer Lösung von 20 g inactiver Säure, 11,2 g Strychnin und 312 ccm Alkohol einige Krystallsplitter der Strychninsalze setzt; indem man dies mehrere Male wiederholt, gelangt man bald zu den reinen Salzen. Die letzten Salzmengen können in dieser Weise nicht aus der Mutterlauge erhalten werden, sondern es empfiehlt sich dann, die Säuren, wie früher angegeben [3]), aus der Lösung frei zu machen. In einer Lösung bereits höher drehender Säure (z. B. von 40 bis 50^0) wirkt das Einstreuen des gleichnamigen Strychninsalzes fast momentan, so dafs diese Erscheinung als Vorlesungsversuch dienen kann. Aufser den neutralen Strychninsalzen, wie sie stets zur Abscheidung kommen, $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Br_2O_2$, sind auch noch die sauren Salze $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2\,C_9H_8Br_2O_2$ bekannt. Wahrscheinlich existiren auch noch höher saure Salze von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 4\,C_9H_8Br_2O_2$. — Zur Charakterisirung des *Rechtszimmtsäuredibromides* wurden einige Ester dargestellt. — In der vorhin citirten Arbeit war die Möglichkeit angedeutet worden, dafs es nicht nur zwei, sondern sogar vier optisch active Zimmtsäuredibromide giebt; nach den bisherigen Versuchen scheinen aber nur zwei active Formen zu existiren. *Hz.*

E. Erlenmeyer jun. [4]) machte weitere Mittheilungen über die von ihm [5]) ausgeführte *Trennung des Zimmtsäuredibromides in optisch active Componenten.* Beim Zusammenbringen von (2 Mol.) Zimmtsäuredibromid (10 g) und (1 Mol.) Cinchonin (5 g) in kaltem absolutem Alkohol (30 ccm) erhielt er im Gegensatz zu dem bei der Einwirkung von 1 Mol. Cinchonin auf 1 Mol. Zimmtsäuredibromid erhaltenen inactiven Salze ein krystallinisches Cinchoninsalz, welches beim Zersetzen *linksdrehendes Zimmtsäuredibromid* ergab. Beim Eingiefsen der alkoholischen Lösung in Wasser schied sich dann ein flockiger Niederschlag ab, welcher aus freiem *rechtsdrehendem Zimmtsäuredibromid* und einem Cinchoninsalz bestand, aus welchem ebenfalls *rechtsdrehendes Zimmtsäuredibromid*

---

[1]) Ber. **26**, 829—833. — [2]) Daselbst, S. 245. — [3]) Vgl. vorstehendes Ref. — [4]) Ber. **26**, 1659. — [5]) Ann. Chem. **271**, 137; JB. f. 1892, S. 1981 ff.

gewonnen wurde. Die Mengen der beiden erhaltenen optisch activen Dibromide sind hierbei stets wechselnde, doch überwiegt stets die Menge des rechtsdrehenden Dibromids. Während Verfasser bei der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Cinchonin niemals das Auftreten des Cinchoninsalzes der inactiven Säure beobachten konnte, scheint sich dieses Salz bei dem Zimmtsäuredibromid hauptsächlich zu bilden. Der Vorgang der Trennung von Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Cinchonin scheint derart zu sein, dafs sich zunächst immer das Cinchoninsalz der inactiven Säure bildet und dieses Salz dann durch die Wirkung des Lösungsmittels in die Salze der Rechts- und Linkssäure zerfällt. *Wt.*

W. Karsten[1]) berichtete im Anschlufs an die Arbeiten von Liebermann und Hartmann[2]) über die *Condensation der Zimmtsäure mit Toluol und m-Xylol*, wobei er an Stelle der von jenen durch Condensation der Zimmtsäure mit Benzol erhaltenen Diphenylpropionsäure Phenyltolyl- und Phenylxylylpropionsäure erhielt. Dagegen konnten die der Phenylendiphenyldipropionsäure entsprechenden Säuren, bei welchen 2 Mol. Zimmtsäure sich mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff verbinden, hier nicht gewonnen werden, und ebenso wenig auch dem Phenylhydrindon entsprechende indifferente Producte. Die *Phenyltolylpropionsäure*, $(CH_3C_6H_4-, C_6H_5-), CHCH_2COOH$, wurde durch zehnstündiges Erhitzen von Zimmtsäure (5 g) mit Toluol (100 g) unter Zusatz von Schwefelsäure (5 g) auf dem Wasserbade, Abgiefsen des das Condensationsproduct enthaltenden Toluols von den am Boden befindlichen Sulfosäuren, Abdestilliren des Phenols, Lösen des Rückstandes in Soda und Zersetzen der Sodalösung mit Salzsäure als leichtes weifses, krystallinisches, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches, bei 145 bis 146° schmelzendes Pulver erhalten. Der *Methyläther*, $C_{16}H_{15}O_2CH_3$, bildet ein selbst in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, ist ein flockiger, wenig lichtempfindlicher, weifser Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$, krystallisirt in mikroskopischen, weifsen Blättchen. Bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat wird die Phenyltolylpropionsäure in das bei 56 bis 57° schmelzende Phenyl-p-tolylketon und die bei 194° schmelzende p-Benzoylbenzoësäure übergeführt und damit nachgewiesen, dafs sie *β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure* ist. Die

---

[1]) Ber. 26, 1579. — [2]) JB. f. 1891, S. 1912 ff.; f. 1892, S. 1959 ff.; Ber. 25, 957 u. 2124.



analog der Phenyltolylpropionsäure dargestellte *Phenylxylylpropionsäure*, $[C_6H_5-,(CH_3)_2C_6H_3-]CHCH_2COOH$, wird als krystallinischer, bei 111 bis 112° schmelzender, in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{17}O_2Ag$, und das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{17}O_2)_2Ca$, sind in Wasser unlöslich. Bei der Oxydation der Phenylxylylpropionsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat erhält man je nach der Menge des zugesetzten Oxydationsmittels zwei Säuren, Phenylcarboxytolylpropionsäure und Phenyldicarboxyphenylpropionsäure. Die *Phenylcarboxytolylpropionsäure*, $[C_6H_5-,HOOC(CH_3)C_6H_3-]CHCH_2COOH$, entsteht, wenn man zu der in Soda gelösten Phenylxylylpropionsäure so lange unter Erwärmen Kaliumpermanganat hinzusetzt, bis die Entfärbung eine langsame wird und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins mit Salzsäue ansäuert. Sie bildet ein krystallinisches, weifses, bei 252° schmelzendes, in Alkohol leicht, in siedendem Benzol wenig, in kaltem Benzol und Wasser nicht lösliches Pulver. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$, ist ein weifser, flockiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Das *Calciumsalz* hat die Formel $C_{17}H_{14}O_4Ca$. Die *Phenyldicarboxyphenylpropionsäure*, $[C_6H_5-,(COOH)_2C_6H_3-]CHCH_2COOH$, wird erhalten, wenn man die Oxydation der Phenylxylylpropionsäure mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung fortsetzt oder auch, wenn man die Phenylcarboxytolylpropionsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat kocht. Sie schmilzt bei 218° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser. Das Calcium- und Baryumsalz haben die Formeln $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ca_3$ bezw. $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ba_3$. *Wt.*

Rud. Müller. Beiträge zur Kenntnifs der α-Phenylzimmtsäure[1]). — Rud. Müller[1]) suchte bei der α-Phenylzimmtsäure geometrische Isomerie aufzufinden, was ihm aber bis jetzt nicht gelungen ist. Nach seinen Untersuchungen macht die Darstellung der *α-Phenylzimmtsäure*, $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)COOH$, nach dem Verfahren von Oglialoro[2]), keine Schwierigkeiten und bildet sich hierbei beim Einhalten einer Temperatur von etwa 150° sicher die α-Phenylzimmtsäure nur in einer einzigen Configuration vom Schmelzp. 172°. Um nun zur zweiten geometrischen Isomeren zu gelangen, wurde versucht, Bromwasserstoff an die α-Phenylzimmtsäure anzulagern und wieder abzuspalten. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die α-Phenylzimmtsäure durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure nicht verändert. Beim Erhitzen aber von

---

[1]) Ber. 26, 659—665. — [2]) Gazz. chim. ital. 8, 429.

α-Phenylzimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 125° erhält man in verfilzten zarten, bei 185° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirende *β-Brom-α-phenylzimmtsäure*, C_6H_5–CHBr–CH(C_6H_5) COOH, welche beim Neutralisiren in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali bei der geringsten Erwärmung nach der Gleichung C_6H_5–CHBr–CH(C_6H_5)COOK = KBr + CO_2 + C_6H_5–CH =CH–C_6H_5 in Bromkalium, Kohlensäure und Stilben zerfällt. Die darauf versuchte Addition von Brom an α-Phenylzimmtsäure gelang auf keine Weise. Hierauf wurde nach dem Vorgange von Cabella[1]) die α-Phenylzimmtsäure vom Schmelzp. 172° durch Sättigen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in den prachtvolle, grofse, weiche, farblose, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln darstellenden *α-Phenylzimmtsäure-Methyläther* übergeführt und dieser in Chloroformlösung durch Behandeln in der Wärme mit einer siedenden Lösung von Brom und Chloroform in das ebenfalls schon von Cabella (l. c.) beschriebene *α-Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür*, C_6H_5–CHBr–CBr(C_6H_5)$COOCH_3$, umgewandelt, welches schöne, derbe, in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform schwer lösliche, bei 111° schmelzende Tafeln bildet. Wird dieses α-Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür (1 Mol.) in warmer alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali (1 Mol.) behandelt, so erhält man unter Abscheidung von Bromkalium neben einer geringen Menge von Monobromstilben *β-Brom-α-phenylzimmtsäure-Methyläther*, C_6H_5–CBr=C(C_6H_5)$COOCH_3$, in weifsen, büschelförmig verwachsenen, in Weingeist und Aether aufserordentlich leicht löslichen, bei 70° schmelzenden Nadeln. Durch Verseifung dieses Methyläthers mit alkoholischem Kali die freie β-Brom-α-phenylzimmtsäure zu gewinnen, gelang nicht, indem durch das alkoholische Kali sofort das Brom herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wurde. Es entstand demnach sofort α-Phenylzimmtsäure vom Schmelzpunkte 172°. Wurde das bei 111° schmelzende α-Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür anstatt mit 1 Mol. sofort mit 3 Mol. alkoholischem Kali in der Wärme behandelt, so wurde das Kaliumsalz der α-Phenylzimmtsäure erhalten. Endlich wurde noch versucht, in dem bei 70° schmelzenden β-Brom-α-phenylzimmtsäure-Methyläther das Bromatom durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung zu ersetzen und hierbei wieder der gewöhnliche α-Phenylzimmtsäure-Methyläther vom Schmelzp. 77 bis 78° gewonnen. Schliefslich

[1]) JB. f. 1884, S. 1299 ff.

wurde das bei der Einwirkung von 1 Mol. alkoholischem Kali auf das α-Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür als Nebenproduct entstehende *Monobromstilben* nach der Gleichung: $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)COOK + Br_2 = C_6H_5-CHBr-CBr(C_6H_5)COOH = KBr + CO_2 + C_6H_5-CH=CBr-C_6H_5$ auch durch Eintragen von Brom in eine bei 40 bis 45° gesättigte wässerige Lösung von α-phenylzimmtsaurem Kalium erhalten. Es wurde aus dem Reactionsproduct mit Aether extrahirt und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ganz schwach gefärbtes dickliches Oel, welches nach längerem Stehen zu Prismen erstarrt, die zwischen 22 und 25° schmelzen. *Wt.*

Emil Erlenmeyer jun. Ueber Benzoylamidozimmtsäure und deren Aethylester[1]. — *Benzoylamidozimmtsäure* ist erhältlich aus dem Lactimid durch Aufnahme von Wasser. Die Ueberführung geschieht durch wässerige Alkalien. 1 Mol. Lactimid, in der 100 fachen Gewichtsmenge Wasser suspendirt, wird mit einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Aetznatron in der 10 fachen Menge Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die heifse Lösung mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen Prismen. Zwischen 210 bis 228° tritt Zersetzung ein. Mineralsäuren und Alkalien spalten in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure. Kaliumpermanganat oxydirt zu Bittermandelöl. Der Aethylester entsteht: 1. aus dem Lactimid mit Alkohol und Schwefelsäure. Feine Nadeln, die bei 149° schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt, bildet sich Lactimid; 2. durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäureester. Als Condensationsmittel dient met. Natrium. Die Componenten werden in ätherischer Lösung zusammengebracht unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol. Das Reactionsproduct zeigt dasselbe Verhalten wie der oben beschriebene Ester. *L. H.*

Emil Erlenmeyer jun. Ueber Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure) und ihre Spaltung in Phenylalanin und Benzoësäure[2]. — Die *α-Benzoylamidophenylpropionsäure* erhält man, wenn man Benzoylamidozimmtsäure, die in der zehnfachen Menge Wasser suspendirt ist, mit 2 proc. Natriumamalgam reducirt. Die Lösung wird in der Wärme fractionirt gefällt. Die erste Fällung enthält aufser der reducirten Säure auch noch nicht reducirte. Zur Trennung wird entweder letztere durch Essigsäureanhydrid in ihr Lactimid übergeführt oder durch Kochen mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 8—13. — [2]) Daselbst, S. 13—20.

Natronlauge in die in Wasser leicht löslichen Säuren, Phenylbrenztraubensäure und Benzoësäure, unter Bildung von Ammoniak übergeführt. Die reducirte Säure ($C_{16}H_{15}NO_3$) ist aus Alkohol umkrystallisirbar und schmilzt bei 182 bis 183°, sie bildet kein Lactimid mit Essigsäureanhydrid und wird auch nicht durch dieses unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt. Die nicht reducirte Säure hat die Zusammensetzung ($C_{16}H_{13}NO_3$). Durch Natronlauge 1 : 10, Schwefelsäure 1 : 3 und Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° tritt keine Spaltung ein. Erhitzt man dagegen mit concentrirter Salzsäure 15 Stunden im Rohr auf 150°, so bildet sich salzsaures *Phenylalanin* und Benzoësäure. *L. H.*

Michele Denozza. Sugli acidi isoeugenolglicolico et eugenolcinnamico[1]). — Die Isoeugenolglycolsäure wurde durch Erwärmen von Eugenolglycolsäure mit Kali und absolutem Alkohol während 24 Stunden auf 100° dargestellt. Nach dem Entfernen des Alkohols und Ansäuern wurde die unveränderte Säure mit Wasserdampf übergetrieben und die Isosäure mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt. Die *Isoeugenolglycolsäure* wurde so als sternförmige Krystalle vom Schmelzp. 116° erhalten. Sie löst sich in 172 Thln. Wasser und ist im Ganzen löslicher als ihr Isomeres. Ihre Identität wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Vergleichung mit der nach Tiemann[2]) dargestellten festgestellt. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Der *Methyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung erhalten, bildet weiſse Krystalle vom Schmelzp. 90°, während der entsprechende Aether der isomeren Säure nur als Syrup erhalten werden konnte. Das aus dem Methyläther durch Digeriren mit starkem Ammoniak während mehrerer Tage erhaltene *Amid* schmilzt bei 213°. Die *Nitroisoeugenolglycolsäure* bildet rothgelbe Krystalle vom Schmelzp. 105°. Sie wird am besten in essigsaurer Lösung mit Säure von 37° Bé. und 24 stündigem Stehenlassen dargestellt. — *Diisoeugenol*, Schmelzp. 175°, wurde erhalten, als das nach der Methode von Tiemann erhaltene Reactionsproduct angesäuert und dann mit Wasserdampf abgetrieben wurde. — Die *Eugenolzimmtsäure*,

$$C_6H_3\begin{cases} C_3H_5 \\ OCH_3 \\ O.\underset{\underset{CH.C_6H_5}{\|}}{C}.COOH \end{cases}$$

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 553—559. — [2]) Ber. 24, 2875.

wurde durch Erwärmen von Natriumeugenolglycolat, Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 160° erhalten. Die Säure bildet schwach gelbe Krystalle vom Schmelzp. 142°, die sehr schwierig zu reinigen sind, ist wenig in kaltem, reichlich in heifsem Benzol löslich und in Wasser und Essigsäure unlöslich. Von *Salzen* wurden das Natrium-, das Silber- und das Baryumsalz dargestellt. Letzteres enthält $^1/_2$ Mol. Wasser. *Ldt.*

C. Liebermann[1]) berichtete über eine *neue Synthese der Allozimmtsäure.* Er wies nach, dafs die von Claisen und Crismer[2]) und von Fittig und Stuart[3]) zuerst beschriebene *Benzalmalonsäure*, welche zweifellos die Raumformel

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-COOH \end{array}$$

besitzt, nicht, wie Claisen und Crismer (l. c.) angeben, beim Erhitzen auf 195° quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure zerfällt, sondern dafs sich auch gleichzeitig etwas *Allozimmtsäure*[4]) bildet, welche durch den Schmelzp. 67 bis 68°, Krystallform, und das saure Anilinsalz als solche mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Hiermit ist ein positiver Beweis für die Richtigkeit der aus der van't Hoff-Wislicenus'schen Theorie abgeleiteten Raumformeln für die Zimmtsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

und für die Allozimmtsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH \\ \| \\ COOH-C-H \end{array}$$

erbracht, und zwar ist das Formelverhältnifs der beiden Säuren zu einander um so sicherer festgestellt, als die Zimmtsäure niemals in die Allozimmtsäure übergeht, und daher von einer Entstehung der Allozimmtsäure aus der Zimmtsäure bei der Spaltung der Benzalmalonsäure keine Rede sein kann. *Wt.*

H. Mach. Untersuchungen über Abietinsäure[5]). — Die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren sind identisch. Keine der bisher für die *Abietinsäure* aufgestellten Formeln ist richtig, weil immer mehr oder weniger unreine Präparate untersucht wurden. Die reine Säure schmilzt bei 153 bis

[1]) Ber. 26, 1571. — [2]) JB. f. 1883, S. 968 ff. — [3]) JB. f. 1883, S. 1116 ff. — [4]) JB. f. 1890, S. 1884 ff.; f. 1891, S. 1910 ff. — [5]) Monatsh. Chem. 14, 186—201.

154°. Durch die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ist die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ für die Abietinsäure sehr wahrscheinlich gemacht, sie soll durch die Analyse von Derivaten noch erhärtet werden. Ein Kaliumsalz entspricht der Formel

$$C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3\,C_{19}H_{28}O_2.$$ *Ld.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Alfred Einhorn und Richard Willstätter. Ueber die Hexahydrosalicylsäure [1]). — Einhorn und Willstätter beschreiben eine durch Reduction von Salicylsäure oder Anthranilsäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium erhaltene Säure vom Schmelzp. 105°, welche aus Wasser in farblosen, wohlausgebildeten Nadeln oder vierseitigen Prismen krystallisirt, und sprechen dieselbe als *Hexahydrosalicylsäure* an. Eine Reihe von Amido- und Oxysäuren lieferten in gleicher Weise Reductionsproducte, über welche später berichtet werden soll. (Verfasser erhielten später durch Reduction von Salicylsäure nur normale Pimelinsäure, welche bei 105° schmilzt. Hexahydrosalicylsäure konnte auf diesem Wege nicht wieder erhalten werden. Anm. d. Ref.) *Mg.*

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung reiner Salicylsäure [2]). D. R.-P. Nr. 65131 vom 19. März 1892. — Die rohen Salicylsäurelaugen werden unter Erwärmen so lange mit einer Zinnchlorürlösung versetzt, bis die sich oben abtrennende Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Diese von dem öligen Bodensatz getrennte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene *Salicylsäure* ausgeschleudert und gewaschen. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit, sowie weitere Auskochungen des öligen Bodensatzes können weiter auf Salicylsäure und Zinn verarbeitet werden. *Sd.*

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Reinigung von organischen Säuren und Phenolen [3]). D. R.-P. Nr. 67696 vom 27. März 1892. — Das Verfahren der Reinigung von Salicylsäure in Lösung mit Zinnchlorür [4]) kann auch auf die Reinigung von anderen Säuren (m- und o-Kresotinsäuren, der Anissäure, Vanillinsäure, Veratrinsäure und Protocatechinsäure) und von Phenolen (wie Resorcin) ausgedehnt werden. — Nach

---

[1]) Ber. 26, 2913—2914. — [2]) Daselbst, Ref. 70. — [3]) Daselbst, Ref. 518. — [4]) Daselbst, Ref. 70; D. R.-P. Nr. 65131 vom 19. März 1892.

einem Zusatzpatent [1]) desselben kann in dem vorstehenden Verfahren das Zinnchlorür auch durch andere lösliche Zinnsalze (Zinnsulfat) ersetzt werden. *Sd.*

H. Lajoux und A. Grandval [2]) berichteten über die *Darstellung und Eigenschaften der Quecksilbersalicylate.* Das *normale Mercurisalicylat*, $[C_6H_4(OH)COO]_2Hg$, entsteht beim Fällen eines Mercurisalzes mit normalem Natriumsalicylat in der Kälte und ist ein weifser, in Wasser nicht, in Lösungen von Chlornatrium, Cyankalium und Jodkalium leicht löslicher Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salicylsäure und basisches Salz. Das *basische Mercurisalicylat*, $C_6H_4(-O-, -COO-)Hg$, entsteht aufser, wie eben angegeben, noch beim Kochen von Salicylsäure mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, indem Salicylsäure in siedendes Wasser eingetragen und unter Rühren die correspondirende Menge frisch gefällten Quecksilberoxyds hinzugegeben wird. Es ist ein weifses, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlösliches Pulver, welches sich unter dem Einflusse der Hitze in Wasser, Kohlensäure, Phenol, Quecksilber etc. zersetzt. In Wasser aufgeschlämmt und der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, verändert es langsam die Farbe, indem es sich anfangs citronengelb, dann braun und schliefslich schwarz färbt. In der Hitze geht diese Farbenänderung sehr viel rascher vor sich. Schwefelalkalien und ebenso Ammoniak und Natronlauge lösen das basische Mercurisalicylat leicht auf. In Chlornatrium- und Jodkaliumlösungen löst es sich leichter in der Wärme als in der Kälte. Alle diese Lösungen enthalten auch in der Wärme das Salz unverändert. Durch concentrirte Salzsäure wird es vollständig zersetzt, und auch in Cyankalium löst es sich nur unter Zersetzung auf. *Wt.*

B. Fischer und B. Grützner [3]) beschrieben einige von ihnen dargestellte *basische Wismuthsalze.* Nach ihren Versuchen gelingt die Darstellung von *basischem Wismuthsalicylat*, $BiO.C_7H_5O_3$, in der Weise, dafs man 1 Mol. krystallisirtes Wismuthnitrat in der annähernd vierfachen Gewichtsmenge verdünnter Essigsäure löst, mit der ungefähr 40 fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, und aus dieser Lösung mit Ammoniak Wismuthhydroxyd ausfällt. Der Niederschlag von Wismuthhydroxyd wird so lange durch Decantiren gewaschen, bis sich im Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachweisen läfst, dann mit Wasser angeschlämmt

[1]) Ber. 26, Ref. 519; D. R.-P. Nr. 67893 vom 19. Mai 1892. — [2]) Compt. rend. 117, 44. — [3]) Arch. Pharm. 231, 680.

und in der Wärme mit 1 Mol. Salicylsäure behandelt. Beide Componenten verbinden sich in der Wärme zu einem Krystallmagma, und das so gewonnene *basische Wismuthsalicylat* stellt ein weifses, elektrisches, leichtes, aus mikroskopischen, prismatischen Krystallen bestehendes Pulver dar. Auf gleiche Weise Wismuthsalicylate zu erhalten, welche auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd 2 bezw. 3 Mol. Salicylsäure enthielten, gelang nicht. Auf dieselbe Weise wie das Wismuthsalicylat wurde auch *Wismuthsubgallat*, $C_7H_5O_5 . Bi(OH)_2$, durch Einwirkung von 1 Mol. Gallussäure auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd als schwefelgelbes Pulver erhalten. Ebenso wie bei der Salicylsäure konnten auch bei der Gallussäure keine Wismuthgallate gewonnen werden, welche auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd 2 oder 3 Mol. Gallussäure enthielten.
Wt.

Paul C. Freer. Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters [1]. — Auf Grund zahlreicher experimentell gefundener Thatsachen hat J. U. Nef [2] die Ansicht ausgesprochen, dafs Acetessigester sowohl in freiem Zustande als auch in seinen metallischen Verbindungen sich als β-Hydroxycrotonsäureester verhalte. Wenn bei Einwirkung von Säurechloriden oder Alkylhaloiden auf Natriumacetessigester ein directer Austausch des Natriums gegen Säureradical, bezw. Alkyl, stattfände, so müfste die genannte Reaction noch viel energischer bei den Salzen der Schwermetalle, wie Kupfer-, Blei-, Quecksilberacetessigester vor sich gehen. Da dies nicht der Fall ist, so nimmt Nef an, dafs zuerst eine Addition der genannten Agentien an den Natriumacetessigester stattfinde und dafs erst nachher durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure die Reaction unter Bildung von substituirtem Acetessigester sich vollendet. Es wurde deshalb das Verhalten des Natriumsalicylsäureesters untersucht, welcher mit dem Natriumacetessigester, falls letzterer mit β-Hydroxycrotonsäureester identisch ist, die Gruppe $C(OH) = C(COOC_2H_5)$ gemeinsam hat. *Natriumsalicylsäureester* wird am besten durch Schütteln von Salicylsäureester, der mit dem fünffachen Volum Aether verdünnt ist, mit concentrirter Natronlauge erhalten. Die Masse erstarrt und zerfällt nach dem Trocknen zu einem weifsen Pulver. Wird dieses in trockenem Chloroform suspendirt und mit Brom bis zur dauernden Färbung versetzt, so scheidet sich sofort Bromnatrium aus. In der Chloroformlösung befindet sich Salicylsäureester und etwas weniger *Dibrom-*

---

[1]) J. pr. Chem. **47**, 236—252. — [2]) Ann. Chem. **266**, 52.

salicylsäureester, welcher aus Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100 bis 101° schmilzt. Das Brom greift also nicht unmittelbar das Natrium an, sondern ersetzt Wasserstoff:

$$C_6H_4(ONa)(COOC_2H_5) + 2\,Br_2 = C_6H_2Br_2(ONa)(COOC_2H_5) + 2\,HBr,$$
$$2\,C_6H_4(ONa)(COOC_2H_5) + 2\,HBr = 2\,C_6H_4(OH)(COOC_2H_5) + 2\,NaBr.$$

Der Vorgang entspricht also der Ansicht von Nef. Dagegen vollzieht sich der Austausch des Natriums gegen das Benzoylradical bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf den trockenen Natriumsalicylsäureester schon in der Kälte. Der *Benzoylsalicylsäureester* stellt kleine Blättchen vom Schmelzp. 79 bis 80° dar. Er wird beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Salicylsäure gespalten. Das Benzoylradical war demnach an Sauerstoff gebunden, es konnte daher keine Addition bei der Bildung von Benzoylsalicylsäureester stattgefunden haben. — Aethyl- und Methyljodid reagiren auf den Natriumsalicylsäureester nur beim Erwärmen und bei Gegenwart von Alkohol. Man erhält dabei *Diäthylsalicylsäureester*, ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 252°, welches beim Verseifen die *Aethylsalicylsäure* als farbloses Oel liefert, welches unter 110 mm Druck bei 228° siedet, bezw. den *Aethylester* der *Salicylmethyläthersäure*, welcher beim Verseifen die *Methylsalicyläthersäure* liefert, die in grofsen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 98,5° krystallisirt. Sowohl die Aethylwie die Methyläthersäure werden mit concentrirter Salzsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zu Salicylsäure verseift. Die Radicale sind also an Sauerstoff gebunden; es konnte daher keine vorhergehende Addition stattgefunden haben. — Kupfersalicylsäureester, durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Natriumsalicylsäureester mit Kupferacetat erhalten, reagirt selbst nicht beim Kochen in Gegenwart von Alkohol mit Aethyljodid, so dafs also die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten. Obwohl diese Thatsache als Stütze der Hydroxylcrotonsäureformel dienen kann, so ist doch Nef's Erklärung der Ursache der leichten Umsetzung des Natriumacetessigesters im Gegensatz zu denjenigen Substanzen, bei welchen keine Addition stattfindet, die unrichtige. Salicylsäureester reagirt im Gegensatze zu Acetessigester mit Acetylchlorid. Der *Acetylsalicylsäureester* bildet ein dickes Oel, welches bei 272° siedet. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazinhydrochlorid auf Acetessigester entsteht neben dem als Hauptproduct auftretenden Phenylmethylpyrazolon etwas Mesityloxyd und ein öliger Körper, welcher unter 40 mm Druck bei 220°

siedet und in Kältemischungen erstarrt. Dieser Körper war vom Verfasser[1]) als ein Isomeres des Phenylmethylpyrazolons beschrieben worden. Die Zusammensetzung der reinen, weifsen, körnig-krystallinischen Substanz, welche bei 36° schmilzt, stimmte jedoch am besten zu der Formel $C_{12}H_{14}N_2O$, für welche nur der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden wurde. Sie bildet mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz und wird weder durch alkoholisches Kali, noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert. Mit Methyljodid im geschlossenen Rohr erhitzt, geht sie in ein wasserlösliches Product über. Es scheint demnach wenigstens eines der im Phenylhydrazin an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome noch unter gleichen Verhältnissen in dem bei 36° schmelzenden Körper zu bestehen. Es zeigte sich, dafs dieser Körper identisch ist mit dem nach den Angaben von Nef bei Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Phenylhydrazocrotonsäureester entstehenden Product, welches von Nef als ein Diacetylderivat von der Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3.\,C{-}N(COCH_3).N(COCH_3)C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; CH_2 \end{array}$$

angesehen worden war, dessen Bildung als Hauptstütze für die Auffassung des Acetessigesters als β-Hydroxycarbonsäureester angeführt worden war. Die beschriebene Substanz kann indessen ein Diacetylderivat nicht sein. Falls Acetessigester wirklich β-Hydroxycrotonsäureester ist, so sollte er durch Addition von Bromwasserstoff ein ziemlich beständiges Product liefern. Dies ist nicht der Fall, denn trockene Bromwasserstoffsäure zersetzt den Acesessigester in ätherischer Lösung auch bei Einhaltung sehr niedriger Temperatur vollständig analog der Salzsäure. *Hr.*

H. Eckenroth und M. Wolf[2]) beschrieben einige von ihnen dargestellte *Phenyl-, α- und β-Naphtyläther der Salicylsäure.* Der *m-m-Dibromsalicylsäure-Phenyläther*, $C_6H_2Br_2(OH)COOC_6H_5$, durch Behandeln des Salicylsäure-Phenyläthers in alkoholischer Lösung mit Brom dargestellt, krystallisirt in schönen, weifsen, seideglänzenden, bei 128° (uncorr.) schmelzenden Nadeln und wird durch Natronlauge zu der bei 219° schmelzenden m-m-Dibromsalicylsäure verseift. Der in analoger Weise erhaltene *m-m-Dibromsalicylsäure-α-Naphtyläther*, $C_6H_2Br_2(OH)COOC_{10}H_7$, bildet weifse, bei 155° schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nadeln und wird durch Natronlauge zu der gleichen m-m-Dibromsalicylsäure ver-

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 414. — [2]) Ber. 26, 1463.

seift. Der ebenso gewonnene *m-m-Dibromsalicylsäure-β-Naphtyläther*, $C_6H_2Br_2(OH)COOC_{10}H_7$, stellt weifse, bei 191° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol, Aether und Eisessig schwerer lösliche Nadeln dar. Bei der Nitrirung von α-Naphtosalol in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 nach dem Vorgang von Knebel [1]) erhält man zwei Säuren, eine Dinitrosäure, welche ausfällt, und eine Mononitrosäure, welche in Lösung bleibt. Das gleiche Verhalten zeigt das β-Naphtosalol beim Nitriren. Der *asymmetrische m-Nitrosalicylsäure-α-Naphtyläther*, $C_6H_3(NO_2)(OH)COOC_{10}H_7$, ist in kochendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich und wird zu der bei 228° schmelzenden asymmetrischen m-Nitrosalicylsäure verseift. Der *Dinitrosalicylsäure-α-Naphtyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COOC_{10}H_7$, krystallisirt aus Eisessig in schönen, gelben, bei 192° schmelzenden Blättchen und wird zu einer bei 172° schmelzenden Dinitrosalicylsäure verseift. Der *asymmetrische m-Nitrosalicylsäure-β-Naphtyläther*, $C_6H_3(NO_2)(OH)COOC_{10}H_7$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, grofse, gelblichweifse, seideglänzende, bei 201° schmelzende Blättchen und wird zu der bei 228° schmelzenden Mononitrosalicylsäure verseift. Der *Dinitrosalicylsäure-β-Naphtyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COOC_{10}H_7$, wird als gelbes, krystallinisches, bei 254° schmelzendes, in Alkohol, Chloroform und Aether schwer, in Dimethylanilin leicht, in Benzol nicht lösliches Pulver erhalten. Derselbe giebt bei der Verseifung die bei 172° schmelzende Dinitrosalicylsäure. *Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-Phenyläther*, $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_6H_5)$, nach dem Vorgange von Snape [2]) durch Erhitzen von Salol mit Phenylcyanat im geschlossenen Rohre auf 160° dargestellt, bildet weifse, sehr gut und leicht sublimirende, bei 242° schmelzende, in heifsem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Der auf analoge Weise gewonnene *phenylcarbaminsaure Salicylsäure-α-Naphtyläther*, $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_{10}H_7)$, krystallisirt in weifsen, leicht sublimirbaren, in Alkohol und Aether löslichen, bei 244° schmelzenden Nadeln. Der *phenylcarbaminsaure Salicylsäure-β-Naphtyläther*, $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_{10}H_7)$, wird in gelben, goldglänzenden, nicht sublimirbaren, bei 268° schmelzenden Blättchen erhalten. Beim Erhitzen von Salol mit Carbanilid erhält man ebenfalls phenylcarbaminsauren Salicylsäure-Phenyläther neben Anilin und auf gleiche Weise entstehen auch die phenylcarbaminsauren Salicylsäure-α- und -β-Naphtyläther aus Carbanilid und Salicylsäure-α-

[1]) JB. f. 1890, S. 1794 ff. — [2]) JB. f. 1885, S. 591.

und -β-Naphtyläther. *Acetylsalicylsäure-Phenyläther*, $C_6H_4(OC_2H_3O)COOC_6H_5$, durch Erhitzen von Salol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt, krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslichen, bei 98° schmelzenden Nadeln und wird zu der bei 118° schmelzenden Acetylsalicylsäure verseift. Der in gleicher Weise erhaltene *Acetylsalicylsäure-α-Naphtyläther*, $C_6H_4(OC_2H_3O)COOC_{10}H_7$, bildet weifse, bei 91° schmelzende, in Alkohol und heifsem Eisessig leicht lösliche Nadeln. Der *Acetylsalicylsäure-β-Naphtyläther*, $C_6H_4(OC_2H_3O)COOC_{10}H_7$, erscheint in weifsen, bei 136° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen von Salol, Salicylsäure-α- und -β-Naphtyläther mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° wurden nicht die entsprechenden o-Amidobenzoësäureäther erhalten, sondern es trat jedesmal eine Spaltung des Esters unter Bildung von Salicylsäureamid und Phenol bezw. α- und β-Naphtol ein. *Dinitrodibromsalicylsäure-β-Naphtyläther*, $C_6(NO_2)_2Br_2(OH)COOC_{10}H_7$, durch Lösen von Dibromsalicylsäure-β-Naphtyläther in siedendem Eisessig und Eintragen der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in die siedende Lösung dargestellt, bildet mikroskopisch kleine, röthlichgelbe, zwischen 248 und 262° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. äufserst schwer lösliche Nädelchen. Bei der Verseifung liefert er β-Naphtol und die schwefelgelbe, bei 162° schmelzende, in Alkohol und heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln darstellende *Dinitrodibromsalicylsäure*, $C_6(NO_2)_2Br_2(OH)COOH$. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in röthlichen Nadeln. Beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung verwandelt sich der Dinitrodibromsalicylsäure-β-Naphtyläther in *Dinitrobromsalicylsäure-β-Naphtylätherphenylamin*, $HN[-C_6H_5, -C_6(NO_2)_2Br(OH)COOC_{10}H_7]$, welches schöne, braune, glänzende, bei 222° schmelzende, in heifsem Eisessig und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln bildet. Beide Bromatome in dem Dinitrodibromsalicylsäure-β-Naphtyläther durch Anilinreste zu ersetzen, gelang nicht. *Wt.*

Hugo Eckenroth. Ueber einige Derivate des Salols und der Naphtosalole [1]). — Verfasser hat eine längere Reihe von Derivaten des Salols dargestellt: m-m-Dibromsalol, Schmelzp. 128°. — m-m-Dibrom-α-naphtosalol, Schmelzp. 155°. m-m-Dibrom-β-naphtosalol, Schmelzp. 191°. — m-Nitro- und Dinitro-

[1]) Pharm. Zeitg. 38, 638—639; Chem. Centr. 64. II, 951.

naphtosalol, Schmelzp. 192°. Asymmetrisches m-Nitro-β-naphtosalol, Schmelzp. 201°. Dinitro-β-naphtosalol, Schmelzp. 254°. Phenylcarbaminsaures Salol, Schmelzp. 242°; dasselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salol im Rohr bei 160°. Das entsprechende α-Naphtosalol hat den Schmelzp. 244°, der β-Körper den von 268°. Die Acetylderivate der drei Salole haben die Schmelzp. 98°, 91°, 136°. Durch Einwirkung von NH_3 auf die Salole entsteht Salicylimid neben den Phenolen resp. Naphtolen. — Dinitrodibrom-β-naphtol schmilzt bei 248 bis 262°. Durch Einwirkung von Anilin auf diesen Körper entsteht Dinitrobrom-β-naphtosalolphenylamin, Schmelzp. 222°. *Ldt.*

Curchod und Matras u. Co. Herstellung von Salicylsäureestern[1]). Franz. Pat. Nr. 223188 vom 23. Juli 1892. — Die *Salicylsäureester* werden aus Salicylsäure und den Alkoholen oder Phenolen durch Erhitzen mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) auf etwa 110° erhalten. *Sd.*

P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Acetolsalicylsäureester[2]). D. R.-P. Nr. 70054 vom 9. September 1892. — Man erhitzt ein salicylsaures Salz mit Monohalogenaceton in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels. Der entstandene *Acetolsalicylsäureester (Salicylacetol)*, $C_6H_4(OH).CO.O.CH_2.CO.CH_3$, krystallisirt in langen, wolligen, bei 71° schmelzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser schwer, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Das Salicylacetol wird ungemein leicht verseift. *Sd.*

Byk. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäureäthern des Phenols und Naphtols, genannt „Salole“[3]). Franz. Pat. Nr. 226538 vom 20. December 1892. — Man gewinnt die *Salole*, indem man auf das Gemenge von Salicylsäure und Phenol Phosphorpentoxyd, Metaphosphorsäure oder syrupöse Phosphorsäure in einem Kohlensäurestrom und in der Wärme einwirken läfst. *Sd.*

Bourget. Salacetol[4]). — Das Präparat ist zusammengesetzt nach der Formel $C_6H_4(OH)CO_2CH_2COCH_3$, enthält 75 Proc. Salicylsäure (60 Proc. Salol). Im menschlichen Organismus wird eine Dosis dieses Präparates von 2 g innerhalb 24 Stunden zersetzt, Salicylsäure läfst sich bereits in den ersten Stunden im Harn nachweisen. Das Salacetol ist in kaltem Wasser unlöslich, wird

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 114. — [2]) Ber. 26, Ref. 914. — [3]) Monit. scientif. [4] 7, II, 185. — [4]) Corr.-Bl. Schw. Aerzte; Schw. Wochenschr. Pharm. 31, 297—298; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 614.

im Magen nicht zersetzt, sondern zerfällt erst im Darm in seine Componenten. Das gebildete Aceton wird durch den Harn gleichfalls ausgeschieden. Therapeutisch wurde das Präparat, in Ricinusöl gelöst, verwendet. 2 g Salacetol gab, in Ricinusöl gelöst, in 24 Stunden nahezu die doppelte Menge Salicylsäure im Harn, als wenn das Präparat in Pulverform verwendet wurde. Empfohlen wird es bei Magendarmkatarrhen, Cholera nostras, sowie auch gegen Rheumatismus. *Tr.*

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Neuerung in der Herstellung von Salolen [1]). D. R.-P. Nr. 68111 vom 25. Februar 1892. — Die *Salicylsäureverbindungen des Isobutylphenols* (Schmelzp. 66 bis 68°), *des Isoamylphenols* (Schmelzp. 76 bis 78°), *des Benzylphenols* (Schmelzp. 102°), *des o-Thiokresols* (Schmelzp. 36°) und *des Kreosots* (flüssig), *die Zimmtsäureverbindungen des Eugenols* (Schmelzp. 90°) und *des Kreosots* (von wechselndem Schmelzpunkt), endlich die *Benzoësäureverbindung des Kreosots* (flüssig) wurden nach den Vorschriften der früheren Patente [2]) aus den betreffenden Säuren und Phenolen gewonnen. *Sd.*

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Xylenolsalol [3]). D. R.-P. Nr. 70487 vom 14. November 1892. — Man erhitzt Salicylsäure und Xylenol mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid oder sauren Alkalisulfaten. Die entstandenen *Xylenolsalole* gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den bekannten Salolen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester [4]). D. R.-P. Nr. 69289 vom 22. Januar 1892. — Acetyl-p-amidophenol wird mit Salicylsäure direct bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid condensirt [5]). *Sd.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von substituirten Salolen [6]). D. R.-P. Nr. 70519 vom 14. September 1892. — Man erhitzt die substituirten Phenole mit Salicylsäure in Gegenwart der bekannten wasserentziehenden Mittel (auch von Phosgen oder Thionylchlorid).

---

[1]) Ber. 26, Ref. 560. — [2]) JB. f. 1887, S. 2594; f. 1888, S. 2713, 2714; f. 1889, S. 2674. — [3]) Ber. 26, Ref. 967. — [4]) Daselbst, Ref. 731. — [5]) JB. f. 1887, S. 2594. — [6]) Ber. 26, Ref. 967.

Die erhaltenen neuen Verbindungen sind farblos, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und besitzen eine stärkere therapeutische Wirkung als das Salol. Es wurden so hergestellt: Die *Salicylsäureester von o-, m- und p-Chlor-, o- und p-Brom- und Jodphenol, v- und as-Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphenol.* *Sd.*

R. Anschütz[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Salicylidbildung.* Er fand, dafs beim Erwärmen gleicher Mengen Salicylsäure und Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung zwei Verbindungen von der empirischen Formel $C_7H_4O_2$ entstehen, welche sich durch Chloroform trennen lassen. Die niedriger schmelzende, in Chloroform lösliche Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel $\left[C_6H_4\begin{cases}CO\\O\end{cases}\right]_4$ zukommt, wurde *Salicylid*, die in Chloroform unlösliche, höher schmelzende Verbindung, deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte, *Polysalicylid*, $(C_7H_4O_2)x$, benannt. Beim Erkalten der heifsgesättigten Chloroformlösung des Salicylides scheidet sich eine Doppelverbindung von Salicylid und Chloroform, das *Salicylidchloroform*, $\left[C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO\\(2)\,O\end{cases}\right]_4.2\,CHCl_3$, ab, welches prachtvolle, durchsichtige, octaëdrische Krystalle bildet und beim Liegen an der Luft, rascher beim Erhitzen unter Chloroformabgabe, verwittert. Das *Salicylid*, $\left[C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO\\(2)\,O\end{cases}\right]_4$, welches bei 260 bis 261° schmilzt, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, bezw. nicht löslich. 100 Thle. absoluten Alkohols von 20° lösen 0,03 Thle., 100 Thle. siedenden absoluten Alkohols 0,121 Thle., 100 Thle. Benzol von 20° 0,528 Thle. und 100 Thle. siedenden Benzols 1,358 Thle. Salicylid. Von siedendem Wasser wird das Salicylid nicht angegriffen, dagegen durch kochende Sodalösung oder Kalilauge langsam in Salicylsäure umgewandelt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam auf, und giebt die Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Durch Erhitzen mit Methylalkohol resp. Phenol im geschlossenen Rohre wird es langsam in Salicylsäure-Methyläther resp. Salicylsäure-Phenyläther umgewandelt. Das in Chloroform völlig unlösliche *Polysalicylid*, $(C_7H_4O_2)x$, schmilzt bei 322 bis 325°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol nicht oder nur spurenweise löslich, krystallisirt aber aus

---

[1]) Ann. Chem. **273**, 73.

Nitrobenzol oder Phenol in weifsen Nädelchen. 100 Thle. Phenol lösen bei 95 bis 97° 0,174 bis 0,189 Thle. Polysalicylid. In siedendem Wasser ist das Polysalicylid ebensowenig löslich, wie das Salicylid. Durch Kochen mit Alkalilauge oder Sodalösung wird es nur langsam in Salicylsäure übergeführt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, und die Lösung giebt auf Zusatz von Wasser mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Durch Erhitzen mit Phenol im geschlossenen Rohre auf 210 bis 220° wird es langsam in Salol umgewandelt. Die von L. Milch ausgeführte krystallographische Untersuchung der hier gewonnenen Salolkrystalle ergab ihre völlige Uebereinstimmung mit den früher von G. Wyrouboff[1]) gemessenen. Durch Kochen mit Anilin geht das Polysalicylid in Salicylanilid über. Die beiden Salicylide entstehen auch in kleinen Mengen durch Kochen der Verbindungen $C_6H_4\left\{\begin{matrix}(1)\,COCl\\(2)\,OPOCl_2\end{matrix}\right.$ und $C_6H_4\left\{\begin{matrix}(1)\,COCl\\(2)\,OPO_2\end{matrix}\right.$ mit Salicylsäure in Toluol- oder Xylollösung. Hieran anschliefsend wies Verfasser nach, dafs die hier beschriebenen beiden Salicylide völlig verschieden sind von den von Gerhardt (1853), Kraut (1869) und Schiff (1872) erhaltenen Polysalicylsäurederivaten, welche auch alle keine einheitlichen chemischen Verbindungen sind. In analoger Weise wie die Salicylide werden auch die Homosalicylide oder Kresotide gewonnen. *o-Homosalicylidchloroform*, $\left[\underset{(3)}{CH_3}C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\,CO\\(2)\,O\end{matrix}\right.\right]_4.2\,CHCl_3$, wird beim Behandeln der o-Homosalicylsäure (β-Kresotinsäure) mit Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung und Umkrystallisiren des Productes aus Chloroform erhalten. Es ist sehr viel beständiger und in Chloroform weit schwerer löslich als das Salicylidchloroform. Beim Erhitzen auf 100° geht es in *o-Homosalicylid* (β-Kresotid), $\left[\underset{(3)}{CH_3}C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\,CO\\(2)\,O\end{matrix}\right.\right]_4$, über, welches, in seinen Eigenschaften dem Salicylid sehr ähnlich, bei 293 bis 295° schmilzt. *m-Homopolysalicylid (Poly-γ-kresotid)*, $\left[\underset{(4)}{CH_3}C_6H_3\left\{\begin{matrix}(1)\,CO\\(2)\,O\end{matrix}\right.\right]_x$, durch Behandeln der m-Homosalicylsäure (γ-Kresotinsäure) mit Phosphoroxychlorid in Toluol- und Xylollösung dargestellt, gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Polysalicylid und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Phenol bei 292 bis 294°. Das aus der p-Homosalicylsäure und

[1]) JB. f. 1889, S. 1677.

Phosphoroxychlorid gewonnene *p-Homosalicylid (α-Kresotid)*, $\left[\underset{(5)}{CH_3}C_6H_3\begin{cases}(1)\,CO\\(2)\,O\end{cases}\right]_4$, giebt im Gegensatze zum Salicylid und o-Homosalicylid mit Chloroform keine Doppelverbindung. Es krystallisirt aus Chloroform oder Phenol in durchsichtigen, tafelförmig ausgebildeten, kleinen, bei 295 bis 297° schmelzenden Krystallen. Nach diesen Versuchen hat man bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure und die drei Homosalicylsäuren in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel die Bildung zweier Classen von Salicyliden, der Salicylide und Polysalicylide, zu unterscheiden. Die zu den Salicyliden gehörenden Verbindungen enthalten alle vier Reste der ihnen entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung, sie sind, wie das Lactid, durch ihre Löslichkeit in Chloroform ausgezeichnet, und das Salicylid und o-Homosalicylid besitzen die Fähigkeit, mit Chloroform gut krystallisirende Verbindungen zu liefern. Die Polysalicylide enthalten wahrscheinlich mehr als vier Reste der entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung, sie sind, wie das Glycolid, in Chloroform unlöslich, und man hat sie vielleicht als dem Glycolid analog constituirt aufzufassen. Nur die Salicylsäure giebt bis jetzt ein Salicylid und ein Polysalicylid, die Homosalicylsäuren scheinen dagegen entweder nur eine dem Salicylid oder nur eine dem Polysalicylid entsprechende Verbindung bilden zu können. *Wt.*

R. Anschütz und G. Schroeter[1]) bestimmten die *Molekulargröfse des Salicylids und der beiden Homosalicylide* nach der Raoult'schen Methode und fanden, dafs die drei Salicylide Molekulargröfsen besitzen, welche dem Vierfachen der einfachen Formel entsprechen. In derselben Weise wurde auch die Molekulargröfse des *Lactids* bestimmt und nachgewiesen, dafs dasselbe, wie auch aus seiner Dampfdichtebestimmung hervorgeht, eine Bilactidverbindung ist. Danach wäre es vielleicht zweckmäfsig, die Namen Lactid durch *Dilactid*, Salicylid durch *Tetrasalicylid*, o-Homosalicylid durch *Tetra-o-homosalicylid* und p-Homosalicylid durch *Tetra-p-homosalicylid* zu ersetzen. *Wt.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylid, $(\underline{C_6H_4.CO.O})_4$, und Polysalicylid, $(\underline{C_6H_4.CO.O})_x$[2]). D. R.-P. Nr. 68960 vom 13. April 1892. — Man erwärmt ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von

[1]) Ann. Chem. 273, 97. — [2]) Ber. 26, Ref. 651.

Salicylsäure und Phosphoroxychlorid mit der doppelten Gewichtsmenge eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol). Das erhaltene Gemenge von *Salicylid*, $C_{28}H_{16}O_8$, und *Polysalicylid* trennt man mit Chloroform, worin nur das Salicylid löslich ist. Das Salicylid schmilzt bei 260 bis 261°, das Polysalicylid bei 322 bis 325°. Beide Körper liefern beim andauernden Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten oder beim Erwärmen mit Phenol auf 220° *Salol*. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylidchloroform, $\left(C_6H_4\begin{cases}CO\\O\end{cases}\right)_4$ $.2CHCl_3$ [1]). D. R.-P. Nr. 69708 vom 13. April 1892. — Man läfst heifsgesättigte Lösungen von Salicylid in Chloroform krystallisiren oder kocht das Salicylid mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Chloroform. Das *Salicylidchloroform* ($C_{28}H_{16}O_8 + 2CHCl_3$) krystallisirt in durchsichtigen, an der Luft allmählich verwitternden Krystallen. *Sd.*

Küchler und Buff in Crefeld. Verfahren zur Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren [2]). D. R.-P. Nr. 71258 vom 1. November 1892. — Man reducirt Nitroalkylsalicylsäuren ($CO_2H:OR:NO_2 = 1:2:5$) in üblicher Weise zu *Amidoalkylsalicylsäuren*, deren Chlorhydrate in Wasser sehr leicht löslich sind. Nimmt man die Reduction in Eisessiglösung vor, oder acetylirt die Amidoalkylsalicylsäuren in üblicher Weise, so entstehen die entsprechenden *Acetamidoalkylsalicylsäuren.* Die *Acetylamidomethylsalicylsäure* krystallisirt in seideglänzenden, bei 206 bis 207° schmelzenden Nädelchen; die *Acetylamidoäthylsalicylsäure* bildet seidenweiche, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 189 bis 190°. *Sd.*

R. Dierbach [3]) berichtete über *Darstellung und Eigenschaften der Anilidosalicylsäure.* Die Darstellung derselben geschah in folgender Weise: Azobenzolsalicylsäure wurde in Natronlauge gelöst, durch Kochen mit Zinkstaub in Amidosalicylsäure übergeführt, diese aus der Lösung durch Neutralisiren mit Schwefelsäure ausgefällt, in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazosalicylsäure wurde mit Anilin in Benzollösung behandelt, nach Zusatz von Aether vom ausgeschiedenen Dianilidobenzochinonanil und Azophenin abfiltrirt, aus dem Filtrat der Aether und das Anilin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, und die aus der wässerigen Lösung

---

[1]) Ber. 26, Ref. 912. — [2]) Daselbst, Ref. 1024. — [3]) Ann. Chem. 273, 117.

sich abscheidende Anilidosalicylsäure durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Schwefelsäure, sowie durch mehrmaliges Ueberführen in das schwefelsaure und das Baryumsalz gereinigt. Die so erhaltene *Anilidosalicylsäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-OH}, \underset{[2]}{-COOH}, \underset{[4]}{-NHC_6H_5})$, krystallisirt in weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln oder in derben, kleinen Rosetten, schmilzt bei 217,5° und löst sich kaum in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung. Das *Baryumsalz*, $(C_{13}H_{10}NO_3)_2Ba . 6H_2O$, bildet erbsengrofse, oft schwach gelblich gefärbte, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Weingeist schwerer, in Aether nicht lösliche, bei 231° unter Zersetzung schmelzende Warzen. Das *schwefelsaure Salz*, $2C_{13}H_{11}NO_3 . H_2SO_4$, krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in hell rosa gefärbten, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Rosetten. Bei der trockenen Destillation der Anilidosalicylsäure mit gebranntem Marmor entsteht *p-Anilidophenol*. Die versuchte Darstellung der Anilidosalicylsäure aus Bromsalicylsäure (OH:COOH:Br = 1:2:4) bezw. aus dem Dinitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2$ = 1:2:4) gelang nicht, dabei wurden aber noch folgende Verbindungen erhalten: Die entweder direct aus der Salicylsäure mit Brom in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder aus der in Weingeist suspendirten Diazosalicylsäure durch Behandeln mit Bromwasserstoff und Kupferpulver erhaltene *Bromsalicylsäure* vom Schmelzp. 164° vereinigt sich mit Anilin zu *bromsalicylsaurem Anilin*, $C_7H_5BrO_3 . NH_2C_6H_5$, welches aus Wasser in langen, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Bromsalicylsäureanilid*, $C_6H_3Br(-OH, -CONHC_6H_5)$, durch Zusammenschmelzen von Bromsalicylsäure mit Anilin, Behandeln mit Phosphortrichlorid und schliefsliches Erhitzen auf 170° erhalten, bildet lange, weifse, seideglänzende, bei 222° schmelzende Nadeln. Das schon von Eckenroth[1]) dargestellte *Bromsalol*, $C_6H_3Br(-OH, -COOC_6H_5)$, wurde einmal durch Behandeln von Salol in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom oder auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Bromsalicylsäure und Phenol in weifsen, glasglänzenden, bei 112° schmelzenden Prismen gewonnen. Es wird aber von Anilin auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen. *Dinitranilidosalicylsäure*, $C_6H_3[\underset{[1]}{-OH}, \underset{[2]}{-COOH}, \underset{[4]}{-NHC_6H_3(NO_2)(NO_2)}]$, durch Erhitzen von Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit Amidosalicylsäure

[1]) JB. f. 1886, S. 1440.

(2 Mol.) und Alkohol von 85 Proc. im geschlossenen Rohre auf 130° dargestellt, krystallisirt in feinen, ziegelrothen, bei 272° schmelzenden, in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton sich lösenden Nadeln. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe und färbt Seide, Wolle und Baumwolle brandgelb. Durch Zinnchlorür wird sie zu *Diamidoanilidosalicylsäure*, $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2)_2]$, reducirt, welche einen anfangs weifsen, sich aber sehr schnell violett und tiefblau färbenden, in Wasser nicht, in Weingeist, Aether und Chloroform aber löslichen Niederschlag darstellt. Die Säure löst sich in Säuren mit röthlicher, in Alkalien mit dunkelblauer Farbe. Das *salzsaure Salz* bildet bläulich gefärbte Nadeln, das *schwefelsaure Salz* hellrosa gefärbte Nadeln. Die durch Reduction der Dinitrosäure mit Schwefelammonium erhaltene *Nitramidanilidosalicylsäure*, $C_6H_3[-\underset{[1]}{O}H, -CO\underset{[2]}{O}H, -\overset{[1]}{N}HC_6H_3(N\overset{[2]}{H_2})(N\underset{[4]}{\overset{[4]}{O_2}})]$, wird in ziegelrothen, beim Erhitzen cantharidenfarbig werdenden, in Alkalien mit dunkelrother, in Säuren mit gelber Farbe und auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslichen Krystallen erhalten. Beim Diazotiren der Säure mit Amylnitrit unter Zusatz von Salzsäure oder auch des Natriumsalzes mit Natriumnitrit unter Zusatz von Salzsäure entsteht die *Nitrophenylazimidosalicylsäure* [1], $(NO_2)C_6H_3(-N-, -N-)NC_6H_3(-OH, -COOH)$, welche in weifsen, bei 269° unter Zersetzung schmelzenden, in Weingeist und Aether leicht, und auch in Chloroform und Alkalien löslichen Nadeln krystallisirt. Aus der weingeistigen Lösung wird die Säure durch Wasser, aus der ätherischen Lösung durch Ligroin und aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. *Wt.*

H. Baum. Darstellung chlor- bezw. bromhaltiger Isodithiosalicylsäuren [2]). — Läfst man 3 Mol. Schwefelchlorid (SCl_2) auf 2 Mol. Salicylsäure einwirken, so verläuft die Reaction so, dafs das Schwefelchlorid zunächst chlorirend wirkt unter Bildung von p-Chlor-o-oxybenzoësäure und Schwefelchlorür (S_2Cl_2). Letzteres führt dann die p-Chlor-o-oxybenzoësäure in die Dichlorisodithiosalicylsäure über:

$$3\,SCl_2 + 2\,C_6H_4{<}{OH \atop COOH} = \begin{array}{l} S-C_6H_2{<}\begin{smallmatrix}Cl\\OH\\COOH\end{smallmatrix} \\ | \\ S-C_6H_2{<}\begin{smallmatrix}Cl\\OH\\COOH\end{smallmatrix} \end{array} + 4\,HCl + S.$$

---

[1]) JB. f. 1888, S. 1136 ff.; f. 1889, S. 1664 ff. — [2]) Patentbl. 14, 1134.

Dafs die Reaction in der erwähnten Weise verläuft, geht daraus hervor, dafs die Dichlorisodithiosalicylsäure auch erhalten wird durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf p-Chlor-o-oxybenzoësäure. Die Salicylsäure suspendirt man am zweckmäfsigsten in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Nimmt man statt des Schwefelchlorids Schwefelbromid, so erhält man die entsprechende Bromverbindung. Die wasserhaltige Chlorisodithiosalicylsäure schmilzt bei 117 bis 120°, die scharf getrocknete bei 140°. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser und Sprit. Bromisodithiosalicylsäure schmilzt bei 153°. Das Natriumsalz krystallisirt in flachen, strohgelben Prismen und hat einen nicht unangenehmen Geschmack. Die neuen Säuren sollen zu medicinischen Zwecken dienen. *Bru.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure und o-Sulfobenzoësäure [1]). D. R.-P. Nr. 69073 vom 7. November 1891. — o-Diazobenzoësäure liefert in Lösung mit Schwefelwasserstoff eine rothe *Verbindung* $C_6H_4(CO_2H)N:N.SH$, die durch Kochen mit Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten oder Ammoniak unter Stickstoffentwickelung in die *Thiosalicylsäure*, $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$, übergeht. An Stelle von Schwefelwasserstoff können auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, alkalischen Erden und des Ammoniaks, sowie die Salze der Thiokohlensäure verwendet werden. Benutzt man Xanthogenate, so entsteht beim Erwärmen mit Wasser erst das Derivat der Thiosalicylsäure, $C_6H_4(CO_2H)(S.CSOC_2H_5)$, welches erst durch Alkalien in die Thiosalicylsäure übergeht. Oxydirt man die Thiosalicylsäure mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat, so entsteht die *o-Sulfobenzoësäure.* *Sd.*

Nach dem E. Merk [2]) patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Monobrom-m-oxybenzoësäure* werden 135 kg m-Oxybenzoësäure in einem mit Rückflufskühler versehenen Rührgefäfs in 350 kg Schwefelkohlenstoff suspendirt, 0,5 kg Eisenbromür hinzugegeben und unter Rühren 160 kg Brom zufliefsen gelassen. Man erwärmt auf 30 bis 40°, bis kein Brom mehr vorhanden ist und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Dann wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, die gebildete *p-Monobrom-m-oxybenzoësäure* durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht löslich ist, gereinigt und so in

---

[1]) Ber. 26, Ref. 652. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 613; D. R.-P. Nr. 71260.

röthlich gefärbten Spiefsen erhalten. An Stelle des Schwefelkohlenstoffs kann auch mit dem gleichen Erfolge Chloroform, Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden. Die p-Monobrom-m-oxybenzoësäure geht beim Schmelzen mit Aetznatron (Natronlauge unter Druck) schon bei 180 bis 220° vollständig in Protocatechusäure über, welche sich sehr leicht in Brenzcatechin überführen läfst. *Wt.*

Kolbe. Verfahren zur Darstellung von gechlorten p-Oxybenzoësäuren [1]). Franz. Pat. Nr. 224548 vom 26. September 1892. — *Mono-* und *Dichlor-p-oxybenzoësäure* werden durch Einwirkung von freiem Chlor oder von solchen Gemischen, welche freies Chlor erzeugen (Salzsäure und Chlorate oder Hypochlorite), auf p-Oxybenzoësäure in essigsaurer Lösung gewonnen. *Sd.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Chlor-p-oxybenzoësäure unter Benutzung des durch das D.R.-P. Nr. 60637 geschützten Verfahrens [2]). D. R.-P. Nr. 69116 vom 11. September 1892. — Man läfst auf p-Oxybenzoësäure (1 Mol.) in Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit (Essigsäure, Schwefelkohlenstoff) Chlor (1 oder 2 Mol.) im freien Zustande oder in Form von Chlor erzeugenden Gemischen (Salzsäure und chlorsaure und unterchlorigsaure Salze) einwirken. Die entstehenden *Mono-* und *Dichlor-p-oxybenzoësäuren* dienen zur Herstellung von Brenzcatechin und Pyrogallol. *Sd.*

Brissonet. Kreosotal [3]). — Mit diesem Namen bezeichnet Brissonet carbonisirtes Kreosot, das wie folgt dargestellt wird. In eine Lösung von Kreosotnatrium leitet man Chlorkohlenoxyd. Hierbei setzt sich das Kreosotal ab und wird dieses von beigemengtem Kreosot durch Waschen mit kalter Natronlauge befreit. Das Trocknen geschieht bei mäfsiger Wärme. Auch in alkoholischer Lösung läfst sich das Kreosotal darstellen, man fällt es dann mit Wasser aus. Alle Bestandtheile des Kreosots: Guajacol, Kreosol, Kresol, Phlorol, Phenol und der Dimethyläther des Pyrogallols gestatten die Einführung eines Natriumatoms, das dann weiter mit Chlorkohlenoxyd unter Abspaltung von Chlornatrium reagirt. Das Kreosotal ist bei gewöhnlicher Temperatur dick, erwärmt dünnflüssig, geruchlos, von bernsteingelber Farbe, schwach nach Kreosot schmeckend, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Glycerin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und hat das spec. Gew. 1,165. Anwendung

---

[1]) Monit. scientif. [4], 7, II, 146. — [2]) Ber. 26, Ref. 653. — [3]) Rép. d. Pharm. 1893, Nr. 2; Ref. a. Apoth.-Zeitg. 8, 180.



findet es als Ersatz des Kreosots und kann in Dosen von 10 bis 20 g ohne Schwierigkeiten vertragen werden. *Tr.*

P. de Chambrier[1]) wies nach, dafs bei der Destillation der *p-Homosalicylsäure* mit Kalk nicht, wie bisher angenommen wurde, Orthokresol, sondern *p-Kresol* entsteht, welches nur von etwas Phenol begleitet wird. *Wt.*

Rud. Neifse[2]) wies in einer Notiz über *Kresalole* darauf hin, dafs entsprechend den drei isomeren Kresolen auch drei Kresalole existiren, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, einen schwachen salolähnlichen Geruch besitzen und mit Eisenchlorid keine Reaction geben. *o-Kresalol* schmilzt bei 35°, *p-Kresalol* bei 39° und *m-Kresalol* bei 74°. Letztere Verbindung eignet sich gut als Streupulver, die o-Verbindung erzeugt im Schlunde leichtes Brennen und Kratzen. Die Kresalole verhalten sich im Organismus wahrscheinlich analog den Salolen, d. h. sie zerfallen durch den Pankreassaft in ihre Componenten. Das o- und p-Kresalol lassen sich auch bei Rheumarthritis und Pleuritis, als Ersatzmittel für Natriumsalicylat, verwenden, ferner als Antiseptica für den Darm und die Harnwege, besonders bei Typhus abdominalis. Es werden Dosen à 1 g und für eine stärker antipyretische Wirkung à 2 g gegeben; 6 bis 8 g sind per Tag zu vertragen. Die Nebenwirkungen sind nicht ernster Natur und treten immer nur vorübergehend auf, sie sind nicht stärker als wie beim Salol. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kresotinsäureacetylamidophenylestern[3]). D. R.-P. Nr. 70714 vom 5. März 1892. — Die Nitrophenylester der o-Kresotinsäure ($CH_3 : OH : CO_2H = 1:2:3$), m-Kresotinsäure ($CH_3 : OH : CO_2H = 1:3:4$) und p-Kresotinsäure ($CH_3 : OH : CO_2H = 1:4:5$) werden reducirt und die entstandenen Amidophenylester acetylirt. Oder man condensirt die Kresotinsäuren mit Acetyl-p-amidophenol unter Benutzung der bekannten, wasserentziehenden Mittel. Der *o-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester* bildet atlasglänzende, weifse, bei 181° schmelzende Blättchen, der *m-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester* seidenglänzende, bei 198° schmelzende Nadeln, und der *p-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester* Blättchen vom Schmelzp. 167°. Diese Verbindungen rufen im Organismus nicht jene toxischen Erscheinungen hervor, welche das Salol bewirkt. *Sd.*

---

[1]) Ber. **26**, 1692. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 174. — [3]) Ber. **26**, Ref. 967.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[1]) hat sich ein Verfahren zur Darstellung von *Kresotid-Chloroform* patentiren lassen. Sie fand, dafs Phosphoroxychlorid auf o-Homosalicylsäure bei niederer Temperatur einwirkt als auf die Salicylsäure, und läfst man die Einwirkung, nach dem im Patent Nr. 68960 beschriebenen Verfahren, in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) vor sich gehen, so kann auch das Phosphoroxychlorid durch Phosphorpentachlorid ersetzt werden, was bei der Salicylsäure[2]) nicht möglich ist. Hierbei entsteht aber keine dem Polysalicylid entsprechende Verbindung, sondern das in Chloroform vollständig lösliche Reactionsproduct besteht vorzugsweise aus dem Salicylid homologen *o-Homosalicylid (β-Kresotid)*, $[CH_{3[3]}-C_6H_3(-CO_{[1]}, -O_{[2]})]_4$, welches bei 293 bis 295° schmilzt und in seinem Verhalten dem in dem Patent Nr. 68960 beschriebenen Salicylid völlig gleicht. In der Chloroformmutterlauge findet sich noch ein nicht krystallisirendes Nebenproduct. Ebenso wie das Salicylid verbindet sich auch das o-Homosalicylid mit Chloroform zu der Doppelverbindung $C_{32}H_{24}O_8 . 2CHCl_3$, dem *o-Kresotid-Chloroform*, welches durch Kochen des o-Kresotids mit Chloroform erhalten wird, beim Liegen an der Luft theilweise, beim Erhitzen vollständig das Chloroform abgiebt und zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden soll. *Wt.*

Prud'homme. Production directe d'indigo artificiels sur la fibre[3]). — Zur directen Erzeugung von Indigo auf der Faser wird die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons (das „Indigosalz" des Handels) aufgedruckt, die dann beim Behandeln mit Alkalien in Indigo übergeht. Das Indigosalz bildet eine krystallinische Paste, die bei 52° schmilzt und das Keton ausscheidet, das sich beim Erkalten wieder löst. In wässeriger Lösung des Salzes fällt das Keton beim Erwärmen ebenfalls aus und geht dann nur bei Ueberschufs von Bisulfit wieder in Lösung. Zum Theil erleidet das Salz Reduction, da bei Zusatz von Alkali Chinoleïngeruch auftritt. *Ldt.*

K. Heumann und F. Bachofen[4]) berichteten über das Verhalten von Indigo beim Erhitzen von Alkalien. Sie fanden die von Heumann[5]) früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, dafs die beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien entstehende bräunlichrothe Schmelze nicht *Indigweifs*, sondern *Indoxyl* resp.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. f. 1893, S. 614; D. R.-P. Nr. 70158. — [2]) JB. f. 1885, S. 1477 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 821—822. — [4]) Ber. 26, 225. — [5]) J. pr. Chem. [2] 43, 111.

dessen Alkalisalz enthalte. Zum Nachweis des in der Indigokalischmelze enthaltenen Indoxyls wurde nach den Angaben von A. v. Baeyer[1]) verfahren, und durch Versetzen der sauren Lösung der Indigokalischmelze mit frisch bereitetem Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung *Benzolazoindoxyl* in kleinen, gelbgrün metallglänzenden, bei 229° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die durch Versetzen der sauren Lösung der Indigokalischmelze mit p-Diazobenzolsulfosäure als *Kaliumsalz* erhaltene *Indoxylazobenzolsulfosäure* bildet kleine braune Kryställchen, die beim Reiben intensiv grünen Metallglanz annehmen, sich in Wasser und kaltem Alkohol wenig mit brauner Farbe, in kaltem Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit dunkel purpurrother Farbe lösen und Wolle und Seide in schwach saurer Lösung schön rothgelb färben. Durch Versetzen der wässerigen Lösung der Indigokalischmelze mit Brenztraubensäure wurde das *Brenztraubensäureindogenid* in kleinen, braunrothen, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten. Das nach den Angaben von Forrer[2]) durch Versetzen der wässerigen Lösung der Indigokalischmelze mit Isatin unter Zusatz von Soda dargestellte *Indirubin* ist ein braunrothes, beim Reiben metallisch glänzend und stark elektrisch werdendes Pulver. Schliefslich wurde noch nachgewiesen, dafs auch beim Erhitzen von Indigo mit stark concentrirter Alkalilauge Indoxyl gebildet wird. Das Vorhandensein von Indigweifs konnte nicht nachgewiesen werden. Hiernach ist also der beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien entstehende Leukokörper nicht Indigweifs, sondern mit Indoxyl identisch. *Wt.*

Justinus Mullerus. Ueber die elektrolytische Reduction von Indigo[3]). — Dieselbe ist zur Zeit in der Technik nicht anwendbar, da Indigoweifs durch verlängerte Einwirkung des galvanischen Stromes (über die Reduction hinaus) weitere Metamorphosen erleidet, ja die Indigoküpen nach einer kürzeren oder längeren Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs zerstört werden. Entsprechend Wartha und Goppelsroeder geht die Reduction des Indigos erst in der Siedehitze gut und vollständig von statten, in gelöster Form (zum Theil neutralisirte Indigosulfosäure) schon in der Kälte. Diese Leukoindigosulfosäure wurde an der Luft auf Baumwollgewebe sehr schön zu Blau oxydirt, welches schon durch kaltes Wasser abwaschbar war. *Sch.*

Fr. Goppelsroeder[4]) wies in einer Notiz über die Hydro-

[1]) Ber. 16, 837. — [2]) JB. f. 1884, S. 901 ff. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1454. — [4]) Daselbst, S. 1633.

genation oder sogenannte Reduction des Indigotins zu Indigweifs darauf hin, dafs es ihm gelungen ist, in kaustischer Alkali- oder Erdalkalilösung fein suspendirtes *Indigotin* durch den elektrolytischen Wasserstoff in *Indigweifs* umzuwandeln, dafs aber die Umwandlung des Indigblaus in Indigweifs auf elektrochemischem Wege bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr unvollkommene ist, während sie in der Siedehitze mit Leichtigkeit stattfindet, dafs jedoch der Strom nicht zu lange einwirken darf, weil durch eine verlängerte Einwirkung desselben in der Kälte oder in der Wärme auf die Indigküpe das Indigweifs weitere Umwandlungen erleidet und schliefslich zerstört wird. Ferner zeigte Verfasser, dafs es möglich ist, auch mit Hülfe des galvanischen Stromes einen Farbstoff, z. B. das *Indigblau*, welches als ein in den gewöhnlichen, beim Färben anwendbaren Flüssigkeiten unlöslicher Körper nicht direct zum Färben oder Bedrucken dienen kann, in eine hydrogenirte Form, z. B. in *Indigweifs*, überzuführen, in welcher es sich in der vorhandenen Aetzalkali- oder Aetzkalklösung auflöst und somit die Faser durchtränkt, um später an der Luft die aufgenommenen Wasserstoffatome durch Oxydation wieder zu verlieren und auf der Faser z. B. als Indigotin fixirt zu bleiben. *Wt.*

H. S. Elworthy. Verbesserte Methode und Apparat zur Oxydation von Indigoflüssigkeit [1]. Engl. Pat. Nr. 18762 vom 19. October 1892. — Behufs gleichmäfsiger Oxydation in der Indigoküpe wurde ein geeigneter rotirender *Apparat* angegeben. *Sd.*

Prud'homme. Enlevage rouge bon teint sur bleu indigo cuvé [2]. — Die Brandt'sche Methode von rothem Aetzdruck auf Küpenindigo beruht darauf, dafs Indigo von Bromdämpfen leicht zerstört wird. Man benutzt zum Aetzen ein Gemenge von Aluminiumchlorid in Dextrin und einer Paste von Bromnatrium (250 Thle.), Jodkalium (25 Thle.) und Kupfersulfür (25 Thle.). Nach dem Trocknen wird gedämpft, wobei das entstandene Kupferchlorat sich zersetzt und die entstehende unterchlorige Säure Brom frei macht, welches den Farbstoff zerstört. Zugleich wird Thonerde auf der Faser niedergeschlagen. Nach dem Entfernen des Dextrins wird auch Alizarin gefärbt. *Ldt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Farbstoffe der Indigoreihe [3]. D. R.-P. Nr. 68372. — Aehnlich wie Phenylglycocoll führen auch seine Methyl- und Aethylderivate durch Behandlung

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. 12, 921. — [2] Bull. soc. chim. [3] 9, 819—821. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 277—278.

mit rauchender Schwefelsäure von 25 bis 70 Proc. Anhydridgehalt zu Sulfosäuren der Indigoreihe. Die Temperatur ist so niedrig zu halten, dafs beim Zufügen neuer Säure keine heftige Reaction stattfindet. Sofort nach völliger Lösung ist das Anhydrid abzustumpfen. Dann wird die Lösung durch einen Luftstrom oder Eisenchlorid etc. oxydirt. Die Farbstoffe ziehen auf Wolle in saurem Bade mit blaugrünen Tönen. *Ldt.*

M. Polonowsky und J. Nitzberg. Sur la teinture au bleu d'indigo combiné avec d'autres colorants [1]). — Verfasser geben eine detaillirte Uebersicht über die Farbstoffe, die am meisten gebraucht werden, um Indigo zum Theil zu ersetzen. Dieselben bieten jedoch alle keinen vollen Ersatz, da sie, wenn sie wirklich die erforderlichen Eigenschaften haben, zu wenig ökonomisch sind oder, wenn ökonomisch vortheilhaft, in tinctorieller Hinsicht nicht genügen. Nach längeren Versuchen glauben sie in dem Alizarinblau einen Farbstoff gefunden zu haben, der in jeder Hinsicht geeignet ist, als Indigoersatz zu dienen. Die detaillirte Färbevorschrift ist im Original nachzusehen. Die erlangten Farbentöne entsprechen in jeder Hinsicht dem Indigo, sind ebenso lebhaft und besitzen dieselbe Echtheit gegen Säuren und Alkalien. Sie bewirken ferner, dafs Indigo fester auf der Faser haftet. Man braucht bei dieser Arbeitsmethode nur den dritten Theil Indigo. *Ldt.*

H. Wichelhaus. Herstellung von Naphtalinindigo [2]). D. R.-P. Nr. 69636. — Da der für den Indigo gangbare Weg vom Phenylglycocoll aus für das Naphtylglycocoll nur schlechte Ausbeute liefert, so verfährt man wie folgt: Man schmilzt α- oder β-Naphtylamin mit Natriumacetat und Chloressigsäure bei 175 bis 185° und dann noch mit Natron bei 285°, bis eine Probe in Wasser einen grünen Niederschlag giebt, der Naphtalinindigo ist und beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt. α-Naphtalinindigo läfst sich aus Chloroform, β-Naphtalinindigo am besten aus Anilin krystallisirt erhalten. Die Farbstoffe, ebenso wie ihre Sulfosäuren, färben in blaugrünen bis grünen Tönen. *Ldt.*

H. Wichelhaus [3]) stellte α- und β-Naphtalinindigo dar durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem, mit etwas Essigsäure verriebenem Natriumacetat (50 Thle.) mit Chloressigsäure (16 Thle.) und α- oder β-Naphtylamin (24 Thle.) bei einer allmählich auf 180° gesteigerten Temperatur, Zusatz von gepulvertem Kali (50 Thle.), Erhitzen auf 290°, Lösen der rasch abgekühlten

---

[1]) Monit. scientif. 7, 685—689. — [2]) Ber. 26, 916. — [3]) Ber. 26, 2547.

Schmelze in Wasser, Behandeln des schwärzlich grünen Rückstandes mit salzsäurehaltigem heifsem Wasser und Reinigen des Farbstoffs durch einmalige Reduction und darauf folgende Krystallisation aus Anilin. Die beiden so erhaltenen Arten von Naphtalinindigo sind grüne, beim Verreiben deutlichen Kupferglanz zeigende Pulver; *α-Naphtalinindigo* krystallisirt aus Anilin in schwarz violetten Nadeln, *β-Naphtalinindigo* bildet bläuliche, weniger deutliche Krystalle. α-Naphtalinindigo löst sich in gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe; β-Naphtalinindigo löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit grüner Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus, in rauchender Schwefelsäure löst er sich mit schön tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Blaugrün übergeht. Die Reduction des α- und β-Naphtalinindigos gelingt am besten mit Eisenvitriol und Kali. In folgender Tabelle sind die Farbenerscheinungen zusammengestellt, welche bei der Reduction, Sublimation, Lösung, Sulfurirung und Ausfärbung von Benzol- und Naphtalinindigo auftreten:

	Benzolindigo	α-Naphtalin-indigo	β-Naphtalin-indigo
Reductionsproduct in Lösung .	gelb	orange	roth
Dampf	roth	violett	blau
Lösung in Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. . .	roth bis violettblau	blau	blaugrün bis grün
Sulfosäure in wässeriger Lösung	blau	beim Kochen blau, kalt blaugrün	blaugrün
Sulfosäure auf Wolle und Seide	blau	blau bis grün	grün
Küpenfärbung auf Baumwolle .	blau	blau bis grün	grün

Wt.

A. Hantzsch und A. Miolati. Zur Bildung innerer Anhydride aus Ketoximsäuren [1]). — Die Kohlenwasserstoffradicale wirken in den Oximverbindungen, in denen sie direct mit der Ketoximgruppe in Bindung stehen, in dem Sinne, dafs sie eine intramolekulare Abspaltung von Wasser (sobald eine solche durch die Constitution der Verbindungen möglich ist) unter Ringschliefsung begünstigen. Es wird dies an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen. Sind jedoch die Kohlenwasserstoffreste an ein dem Carboxyl benachbartes Kohlenstoffatom der β-Ketoximsäuren gebunden, so erschweren oder verhindern sie die intramolekulare

[1]) Ber. 26, 1689—1691.

Anhydrisirung. Die Abhängigkeit des Einflusses von der Stellung ist nicht nur auf die Alkyle beschränkt, sie zeigt sich auch bei der Carboxylgruppe. So wurde das *Oxim* der *Aethylbenzoylessigsäure*, $C_6H_5.C(NOH).CH(C_2H_5)COOH$, weder durch Essigsäureanhydrid, noch durch concentrirte Schwefelsäure anhydrisirt. Dasselbe bildet kleine, weifse Krystalle vom Schmelzp. 89 bis 90° und wurde durch Oximirung des rohen Esters der Säure in concentrirt alkalischer Lösung und darauf folgendes Fällen des durch Mineralsäure abgeschiedenen Productes mittelst Kohlensäure aus Natronlauge erhalten. Als offene Säure löst es sich im Gegensatz zu den Oxazolonen schon in der Kälte in Carbonaten auf. — *Oxim der Acetmalonestersäure*, $CH_3.CNOH.CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$, entsteht durch anhaltendes Kochen des Acetmalonsäureesters mit Hydroxylaminhydrochlorid in wässerig alkoholischer Lösung und krystallisirt beim Erkalten, bildet aus verdünntem Alkohol weifse Nädelchen vom Schmelzp. 148°. Die Estersäure konnte weder anhydrisirt, noch zur Dicarbonsäure verseift und ebenso wenig durch Verlust eines Carboxyls in Methyloxazolon übergeführt werden. Danach sind für die Oxime ganz analoge Erscheinungen festgestellt, wie sie insbesondere von C. Bischoff bei anderen Körperclassen beobachtet worden sind, dafs nämlich der Einflufs der Radicale auf intramolekulare Reactionen in hohem Grade von ihrer Stellung abhängig ist. *Hr.*

G. Pulvermacher. Zur Kenntnifs der Phenyl-α-oxycrotonsäure [1]. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenyl-α-Oxycrotonsäure erhielt Biedermann [2] eine bei 98° schmelzende Verbindung, die er als Diphenyldihydropyridazon ansah. Verfasser hat diese Untersuchung fortgesetzt und ist zu der Ansicht gelangt, dafs der genannte Körper folgendermafsen constituirt ist:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.CH:CH.CH.CO\\ \qquad\qquad\qquad NH—N.C_6H_5\end{array}$$

Durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor spaltet er sich nämlich in Phenyl-α-oxycrotonsäure, Ammoniak und Anilin. Da eigenthümlicher Weise hierbei keine Reduction der genannten Säure stattfindet, hat Verfasser diese direct mit Jodwasserstoff und Phosphor gekocht und gefunden, dafs sie keine Veränderung erleidet. Erst beim Erhitzen auf 160° im Einschlufsrohr findet Reduction statt unter Bildung von *Phenylbuttersäure* (Schmelzp. 47 bis 48°). *Ht.*

[1] Ber. 26, 462—464. — [2] Ber. 25, 4079.

A. Hantzsch und A. Miolati[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über den Einflufs der alkoholischen Radicale auf die Beständigkeit einiger innerer Anhydride von Oximidosäuren, deren Resultate allgemein dahin zusammengefafst werden können, dafs der schützende Einflufs, welchen die alkoholischen Radicale im Hinblik auf die Spaltung dieser Anhydride durch Alkalien ausüben, einmal mit dem Molekulargewicht und ferner mit der Anzahl der im Alkyl vorhandenen Methylgruppen zunimmt. Die Versuche wurden angestellt mit dem nach den Angaben von Gabriel und Max[2]) aus Phtalylessigsäure dargestellten *inneren Anhydride des Oxims der Acetylbenzoësäure*, ferner mit dem aus o-Propiophenoncarbonsäure durch Behandeln mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung gewonnenen *inneren Anhydride des Oxims der Propionylbenzoësäure*, welches kleine, weifse, bei 113 bis 114° schmelzende, nur in siedendem Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, mit dem aus der correspondirenden Butyrophenoncarbonsäure dargestellten und in langen, feinen, bei 60° schmelzenden, in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirenden *inneren Anhydride des Oxims der Butyrylbenzoësäure*, mit dem sehr feine, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln darstellenden *inneren Anhydride des Oxims der Isobutyrylbenzoësäure*, mit dem schon früher aus Benzylidenphtalid gewonnenen *inneren Anhydride des Oxims der Phenylacetylbenzoësäure*[3]) und endlich mit dem aus der Benzoylbenzoësäure dargestellten und glänzende, bei 162° schmelzende, dem trimetrischen Systeme angehörende Nadeln bildenden *inneren Anhydride des Oxims der o-Benzoylbenzoësäure*. *Wt.*

Frank H. Thorp[4]) untersuchte das Verhalten der *o-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin*. Durch achtstündiges Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol im geschlossenen Rohre auf 130° erhielt er einen nach dem Umkrystallisiren aus Eisesssig bei 191 bis 193° schmelzenden Körper, welcher nach dem Sublimiren und nochmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig in langen, schönen, bei 202 bis 203° schmelzenden, in Alkalien und Wasser unlöslichen Nadeln erhalten wurde und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° o-Phtalsäure und salzsaures Anilin lieferte. Der Körper war nicht das Anthrachinonmonoxim, sondern erwies sich als *Phtalanil*. Danach war also das zuerst gebildete

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 79. — [2]) JB. f. 1883, S. 1216; f. 1884, S. 1272 ff. — [3]) JB. f. 1885, S. 1492 ff. — [4]) Ber. 26, 1261.

Benzoylbenzoësäureoxim bei der hohen Temperatur und in Gegenwart der Salzsäure durch die Beckmann'sche Umlagerung in Phtalanilsäure umgewandelt, welche beim Sublimiren unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Phtalanil übergegangen war. Das *Oxim*, $C_6H_5C(NOH)C_6H_4COOH$, durch Kochen von o-Benzoylbenzoësäure mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in hübschen, langen, bei 159 bis 160° schmelzenden, in kaltem Alkohol und Ligroin ziemlich schwer, in heifsem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslichen Nadeln. Auch in Alkalien ist das Oxim sehr leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° zersetzt es sich unter Bildung von o-Phtalsäure und salzsaurem Anilin. Wie sich nachträglich [1]) herausstellte, lag in dieser Verbindung nicht das Oxim selbst, sondern sein *Anhydrid* vor. Hieran anschliefsend wurden noch einige Salze des Oxims dargestellt. Das *Silber-Ammoniumsalz*, $C_6H_5C(NOAg)C_6H_4COONH_4$, wurde durch Lösen des Oximanhydrids in Ammoniak und Fällen mit Silbernitratlösung als weifser, krystallinischer, am Licht sich färbender Niederschlag erhalten. Das durch Kochen des Oximanhydrids mit Barytwasser dargestellte *Baryumsalz*, $C_{14}H_9O_3NBa$, ist ein ebenfalls krystallinischer, in Alkohol und Aether unlöslicher, mit concentrirter Salzsäure sich schon in der Kälte unter Abscheidung des ursprünglichen Anhydrids zersetzender Niederschlag. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_9O_3NK_2 . 3H_2O$, durch Kochen des Anhydrids mit concentrirter Kalilauge gewonnen, krystallisirt in dünnen, durchsichtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen.

Wt.

Gust. Komppa [2]) veröffentlichte eine neue Synthese des Cumarons, welches darin besteht, dafs o-Amido-ω-chlorstyrol durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in o-Oxy-ω-chlorstyrol und dieses durch Kochen mit wässeriger Kalilauge unter Abspaltung von Salzsäure in *Cumaron* übergeführt wird. Das als Ausgangsmaterial dienende, schon von Lipp [3]) dargestellte *o-Nitro-ω-chlorstyrol* erhielt er in der Weise, dafs 57,5 g krystallisirte Soda in 400 ccm Wasser gelöst, durch Einleiten von Chlor in Natriumhypochlorid übergeführt, diese Flüssigkeit in eine auf 50° erwärmte Lösung von 39 g o-Nitrozimmtsäure und 15 g Kaliumcarbonat in 400 ccm Wasser eingetragen, nach zweistündigem Stehen die überschüssige unterchlorige Säure mit

[1]) Ber. 26, 1795. — [2]) Daselbst, S. 2968. — [3]) JB. f. 1884, S. 888.

schwefliger Säure zerstört, mit Soda gesättigt und mit Aether extrahirt wurde. Das so erhaltene *o-Nitro-ω-chlorstyrol* bildet lange, gelbliche, bei 57,5 bis 58,5° schmelzende Nadeln und wird mittelst Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure zu *o-Amido-ω-chlorstyrol* reducirt, welches aus Ligroin in langen, schönen Prismen, aus Alkohol nach Messungen von J. F. Wük in stark lichtbrechenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen erhalten wird. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_8H_9NCl_2)_2PtCl_4$, krystallisirt in langen, braungelben Nadeln. Durch Diazotiren unter Eiskühlung und späteres Kochen mit Wasser wird das o-Amido-ω-chlorstyrol in das lange, dicke, bei 54,5 bis 55,5° schmelzende, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Ligroin leicht, in kaltem Ligroin und Wasser schwer lösliche Nadeln bildende *o-Oxy-ω-chlorstyrol*, C_6H_4(–OH, –CHCHCl), übergeführt. Dasselbe giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit eine violette, mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung. Beim Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge verwandelt es sich in das schon von Rössing[1]) dargestellte *Cumaron*, C_6H_4(–O–, –CH=)CH, welches ein farbloses, bei 172 bis 174° (uncorr.) siedendes Oel darstellt, in Alkalien unlöslich ist, ein höheres specifisches Gewicht als Wasser besitzt, und durch Schwefelsäure in amorphe Producte umgewandelt wird. *Wt.*

St. v. Kostanecki. Notiz über die 2,3-Oxynaphtoësäure[2]). — St. v. Kostanecki wies im Hinblick darauf, dafs vom β-Naphtol sich theoretisch zwei Salicylsäuren (2,1 und 2,3) ableiten, und dafs nach den Untersuchungen von Rabe[3]) die 2,1-Oxynaphtoësäure in der bei 157° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure vorliegt, nach, dafs die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure, welche, wie er[4]) früher fand, bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon liefert, die *2,3-Oxynaphtoësäure* ist. Er fand nämlich, dafs, während die bei 157° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure sowohl mit Diazobenzolchlorid als auch mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagirt, so dafs man nur Phenylazo-β-naphtol resp. α-Nitroso-β-naphtol erhält, man aus der isomeren, bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure ohne Schwierigkeiten eine Azo- und eine Nitrososäure erhalten kann. Die durch Behandeln von β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnene *1-Phenyl-*

[1]) JB. f. 1884, S. 1043. — [2]) Ber. 26, 2897—2900. — [3]) Ber. 22, 392; JB. f. 1889, S. 1787 ff. — [4]) Ber. 25, 1640; JB. f. 1892, S. 1604 ff.



azo-2,3-oxynaphtoësäure, $C_6H_5N{=}N{-}C_{10}H_5({-}OH, {-}COOH)$, krystallisirt aus Eisessig in braunrothen, bei 232° schmelzenden Nadeln. Sie färbt Beizen nur nach längerem Stehen und sehr schwach an. Die durch Versetzen von β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° in alkalischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit und Eintragen der erhaltenen Lösung unter Umrühren in kalte, verdünnte Salzsäure erhaltene *1-Nitroso-2,3-Oxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5({-}O, {-}NOH)COOH$, bildet, aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt, rothe, bei 185° unter Zersetzung schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure sich mit braungelber Farbe lösende Tafeln. Sie färbt Eisenbeize schön grün, aber die Färbungen sind gegen kochende Seifenlösung wenig widerstandsfähig. Sowohl in der 1-Phenylazo-, als auch in der 1-Nitroso-2,3-oxynaphtoësäure ist das Carboxyl fest gebunden, so dafs es nur schwierig gelingt, dasselbe abzuspalten. Deshalb wurde die 1-Nitroso-2,3-oxynaphtoësäure (1 Thl.) durch Kochen in alkoholischer Lösung (20 Thle.) mit salzsaurem Hydroxylamin ($1^1/_2$ Thle.) und einigen Tropfen Salzsäure in die *α-Naphtalindioximanhydrid-carbonsäure*, $C_{10}H_5({=}N{-}O, {=}N, {-}COOH)$, umgewandelt, welche aus Alkohol oder Eisessig in weifsen Nadeln krystallisirt, bei 294° schmilzt, unzersetzt sublimirt, mit Kalilauge ein weifses Kaliumsalz liefert und beim Kochen mit Kalilauge im Ueberschufs oder mit 50procentiger Schwefelsäure in das schon von Goldschmidt und Schmidt[1]) beschriebene, in Nadeln krystallisirende und bei 78° schmelzende *o-Naphtalindioxim*, $C_{10}H_6({=}N{-}O, {=}N)$, übergeführt wird. Da nun in diesem Dioxim die beiden Stickstoffatome sicher die Stellen 1 und 2 einnehmen, so kann in seiner Carbonsäure die Carboxylgruppe nicht an der 1-Stelle stehen und es ist auf einem von Rabe's (l. c.) Versuchen unabhängigen Wege gezeigt, dafs in der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure das Carboxyl eine andere Stelle als 1 einnimmt. Die durch die Carboxylgruppe besetzte Stelle kann dann nur die 3-Stelle sein, da die Säure alle die eine Salicylsäure charakterisirenden Reactionen zeigt, welcher Auffassung auch das Verhalten der Säure bei der Oxydation nicht widerspricht, wobei stets Phtalsäure erhalten wird. *Wt.*

H. Hosaeus[2]) bringt Beiträge zur Kenntnifs der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216°, behufs Aufklärung ihrer Constitution. Derselbe folgert aus ihrem Verhalten gegen Phosphor-

---

[1]) Ber. 17, 2066; JB. f. 1884, S. 970 ff. — [2]) Ber. 26, 665—673.

pentachlorid und Kaliumpermanganat, dafs sie ihr Carboxyl und Hydroxyl auf die beiden Kerne des Naphtalins vertheilt enthalte. — Beim einstündigen Erwärmen von 1 Mol. β-Oxynaphtoësäure mit $1^1/_4$ bis $1^1/_3$ Mol. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade unter Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit bildet sich das *Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid*, ein dunkel gefärbtes Oel, das mit viel Petroläther extrahirt wurde. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieben rein weifse Nadeln vom Schmelzp. 63°. Beim Stehen über Kalilauge und Wasser liefert das äufserst leicht zersetzliche Chlorid die *β-Oxynaphtoëphosphorsäure*, $C_{11}H_4PO_6$. Diese Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Aether, und schmilzt unzersetzt bei 174°. Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung zerfällt sie in Phosphorsäure und β-Oxynaphtoësäure. Beim achtstündigen Erhitzen von 1 Mol. β-Oxynaphtoësäure mit $3^1/_2$ Mol. Phosphorpentachlorid im Rohr auf 180° entsteht zunächst das *Chlornaphtotrichlorid*, ein dunkles Oel von grünlicher Fluorescenz, das, in Eisessig gelöst, mit überschüssigem Wasser gekocht wurde. Beim Erkalten scheidet sich die *β-Chlornaphtoësäure* in dichten gelben Krusten vom Schmelzp. 193° ab. In reinerem Zustande wurde diese Säure erhalten durch Destillation von 1 Thl. β-Oxynaphtoësäure mit dem zehnfachen Gewicht Phosphorpentachlorid. Aus verdünntem Alkohol und sodann aus viel siedendem Wasser krystallisirte die Säure in gelben Nadeln, die den constanten Schmelzp. 216° zeigten. — *Kalksalz der β-Chlornaphtoësäure*, $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$. Die alkoholische Lösung der trockenen Säure wurde mit geglühter Soda erhitzt, filtrirt, der Alkohol verjagt, und die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid gefällt. — Reduction der in Wasser suspendirten β-Chlornaphtoësäure mittelst 3proc. Natriumamalgams bei einer Temperatur von 10 bis 12° führte zur *α-Naphtalincarbonsäure* vom Schmelzp. 160°. — *Oxydation* von 50 g β-Oxynaphtoësäure in einer wässerigen Lösung von 30 g Kalihydrat mittelst 200 g Kaliumpermanganat in 12 Thln. Wasser lieferte *Hemimellithsäure*. — Beim Eintragen von 1 Thl. β-Oxynaphtoësäure in ein Gemisch von 2 Thln. concentrirter und 2 Thln. krystallisirter rauchender Schwefelsäure schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig verdünnter Salzsäure die *Oxynaphtoësulfosäure*, $C_{11}H_8O_6S + 4H_2O$, in hellgelben Nadeln ab. Ihr *neutrales Baryumsalz*, $C_{11}H_8O_6SBa + 5H_2O$, erhält man durch Versetzen ihrer concentrirten wässerigen Lösung mit kalt gesättigter Barytlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaction. Aus Wasser krystallisirt das Salz in weifsen Nadeln, die ihr

Krystallwasser erst bei 160° verlieren. Beim Eintragen des sauren Natriumsalzes der Säure, das durch Versetzen der heifsen concentrirten wässerigen Lösung der Sulfosäure mit concentrirter Kochsalzlösung erhalten wurde, in 5 Thle. geschmolzenen Aetzkalis bei einer Temperatur von 260° entsteht eine dunkel gefärbte Schmelze, aus der durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser die *Dioxynaphtalincarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4 + H_2O$, gewonnen wurde. Diese äufserst beständige Säure krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 265°, reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff bildet sich ihr *Aethylester*, $C_{13}H_{12}O_4$. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 150°. Ihre *Diacetylverbindung*, $C_{15}H_{12}O_6$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt, aus wenig Eisessig umkrystallisirt, bei 188°. *Rh.*

J. Schmid[1]) behauptet in seiner Notiz über die Constitution der *β*-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° und einiger daraus abgeleiteter Säuren im Widerspruch zu Hosaeus[2]), dafs bei der Oxydation der *β*-Oxynaphtoësäure mittelst Kaliumpermanganat nur o-Phtalsäure entsteht. Derselbe schreibt ihr daher die Constitution einer *o-2,3-Naphtolcarbonsäure* zu. Nach demselben entstehen ferner bei der Sulfurirung der *β*-Oxynaphtoësäure mit 2 bis 4 Thln. concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure stets zwei isomere *β*-Oxynaphtoëmonosulfosäuren (vergl. D. R.-P. Nr. 69 357), die *β-Oxynaphtoëmonosulfosäure S*, identisch mit der von Hosaeus erhaltenen Sulfosäure, und die *β-Oxynaphtoëmonosulfosäure L.* Letztere bildet leicht lösliche, schwer krystallirende neutrale Salze, dagegen gut krystallisirende saure Salze. Bei der alkalischen Oxydation der Salze der *β*-Oxynaphtoëmonosulfosäure mittelst Kaliumpermanganat entstehen die entsprechenden *Monosulfophtalsäuren*, die sich leicht in die *o-* resp. *m-Oxyphtalsäuren* überführen liefsen. Durch weitere Vergleichung der *β*-Oxynaphtoëmonosulfosäuren mit den *β*-Naphtolmonosulfosäuren von Baeyer und Schäffer folgert Verfasser für die *β*-Oxynaphtoëmonosulfosäure *L* die Constitution 2, 3, 6 und für die Säure *S* die Constitution 2, 3, 8, da bei der weiteren Sulfurirung dieser beiden Monosulfosäuren ein und dieselbe *β-Oxynaphtoëdisulfosäure* entsteht. — Die 2,7-*Dioxynaphtoësäure* wird bei der Einwirkung von Kohlensäure auf 2,7-Dioxynaphtalin-

---

[1]) Ber. 26, 1114—1121. — [2]) Siehe vorst. Ref.

natrium bei hoher Temperatur erhalten. Sie bildet gelbliche, verfilzte Nädelchen, die sich bei 240° bräunen und bei 254 bis 256° schmelzen. — Die 2,6-*Dioxynaphtoësäure L* krystallisirt in langen, feinen, gelben Nadeln, die sich bei 200° bräunen und bei 225 bis 228° schmelzen. — Die 2,3,8-*Dioxynaphtoësäure S* liefert, aus Wasser umkrystallisirt, gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 265 bis 267°. — Die 2,3,6,8-*β-Oxynaphtoëdisulfosäure* (vergl. D. R.-P. Nr. 67000) giebt beim Verschmelzen mit 2 bis 3 Thln. Aetznatron oder Aetzkali eine *Dioxynaphtoëmonosulfosäure*, der nach ihrem Verhalten die Constitution $C_{10}H_4(\overset{2}{O}H)(C\overset{3}{O}OH)(S\overset{6}{O}_3H)(\overset{8}{O}H)$ zukommt. Das *saure Baryumsalz der Säure* krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu demselben wird die freie Dioxynaphtoëmonosulfosäure nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in feinen, blafsgelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetzkali auf 310 bis 320° liefert sie eine aus Toluol in gelben Nadeln bei 255 bis 257° schmelzende *Säure*. — Eine isomere *Dioxynaphtoëmonosulfosäure* unbekannter Constitution bildet sich aus einer isomeren β-Oxynaphtoëdisulfosäure und läfst sich von der eben beschriebenen Dioxynaphtoëmonosulfosäure durch Ausziehen der sauren Baryumsalze mit heifsem Wasser leicht trennen. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie in centimeterlangen, breiten, weifsen Nadeln. — Beim Erhitzen der sauren Alkalisalze der β-Oxynaphtoëdisulfosäure mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirten wässerigen Ammoniaks im Druckgefäfs auf 240 bis 280° entsteht die *β-Amidonaphtoëdisulfosäure*, $C_{10}H_4(\overset{2}{N}H_2)(C\overset{3}{O}OH)(S\overset{6.8}{O}_3H)_2$. Dieselbe bildet weifse, in Wasser leicht lösliche Nädelchen, die sich in wässerigen Alkalien mit gelbgrüner Fluorescenz lösen. Durch ein- bis zweistündiges Schmelzen mit 2 Thln. Aetznatron bei 200 bis 240° liefert diese Säure die *β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure*, $C_{10}H_4(\overset{2}{N}H_2)(C\overset{3}{O}OH)(S\overset{6}{O}_3H)(\overset{8}{O}H)$. (Vergl. Franz. Pat. Nr. 224260.) Diese Amidosäure giebt mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die oben beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure zerfällt. *Rh.*

Auch M. Schöpff[1]) erklärt in seinem Beitrag zur Constitution der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure dieselbe für eine

[1]) Ber. 26, 1121—1124.

2, 3-Oxynaphtoësäure. Nach früheren Versuchen des Verfassers entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf dieselbe hauptsächlich *β-Anilidonaphtoësäure* und *β-Oxynaphtoësäureanilid.* Die Anilidosäure liefert nun, je nach der Wahl des Condensationsmittels, Chlorzink oder verdünnte Salzsäure, zwei isomere, um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindungen von der Formel

$$C_{10}H_6\langle {NH \atop CO} \rangle C_6H_4 \quad \text{resp.} \quad C_{10}H_6\langle {N \atop C(OH)} \rangle C_6H_4.$$

Mit Chlorzink entsteht ein bei 242 bis 244° schmelzendes, in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Product, das durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° oder durch Destillation im luftverdünnten Raum in die isomere, über 290° schmelzende, ebenfalls in Blättchen mit grünlichem Reflex krystallisirende Verbindung übergeht. Letztere bildet sich auch durch Schmelzen von β-Oxynaphtoësäureanilid mit Chlorzink bei 230 bis 250°. Bei der Destillation des aus der Anilidonaphtoësäure mit Chlorzink erhaltenen Condensationsproductes über Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht ein *Dihydrophenonaphtacridin*, das in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° krystallisirt. — Bei der Oxydation der β-Naphtolcarbonsäure in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat gewann Verfasser ein Derivat der Phtalsäure, die *o-Carboxyphenylglyoxylsäure*, $C_6H_4(COOH)CO.COOH$, die mit Phenylhydrazin die *3-Phenylphtalazon-1-carbonsäure*

$$C_6H_4\langle {C.COOH \atop CO} \rangle N_2C_6H_5$$

giebt. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol und sodann Toluol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 221 bis 222°, ist in Alkalien leicht löslich und fällt aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren wieder aus. Die Carboxyphenylglyoxylsäure selbst kann aus der mit Salzäure versetzten Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden, und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das im Exsiccator in Nadeln erstarrt. *Rh.*

S. Robertson. Zur Kenntnifs der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° und von deren Derivaten[1]. — S. Robertson beschrieb einige Derivate der von R. Schmitt und E. Burkard durch Erhitzen von trockenem p-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 270 bis 280° dargestellten

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 534—536.

β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216°. Beim Behandeln dieser β-Naphtolcarbonsäure mit Salpetersäure erhält man je nach den Verhältnissen eine Mono- oder eine Dinitrosäure. Die *Mononitro-β-naphtolcarbonsäure*, $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOH$, krystallisirt in glänzenden, goldgelben, unter Zersetzung bei 233 bis 238° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Eisessig schwer, in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslichen Prismen. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)OHCOONa$, bildet goldglänzende Prismen; das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)OHCOONH_4$, gelbe, glänzende, fächerförmig gruppirte, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln; das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOK$, citronengelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Die Lösungen dieser drei Alkalisalze sind tief braunroth gefärbt. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOC_2H_5$, wird in glänzenden, grünlichen, bei 160° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen Nadeln erhalten und durch Alkalien schon in der Kälte verseift. Die durch Reduction der Mononitrosäure gewonnene *Monoamido-β-naphtolcarbonsäure*, $C_{10}H_5(NH_2)OHCOOH$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln mit violettem Schimmer. Durch Kochen mit Säuren wird sie in Dioxynaphtalincarbonsäure übergeführt. Sie zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Bildung eines rothen Farbstoffs. Das *salzsaure Salz* bildet weifse, glänzende Nadeln. Die *Diazonaphtolcarbonsäure*

$$C_{10}H_5OHN{=}N \quad \diagdown COO \diagup$$

krystallisirt aus Essigäther in langen, braungelben Nadeln und wird bei der Zersetzung nach der Sandmeyer'schen Vorschrift in die bei 30° schmelzende *Chlornaphtolcarbonsäure*, $C_{10}H_5OHClCOOH$, übergeführt. Die ebenfalls durch Zersetzen der Diazosäure mit Schwefelsäure vom Siedep. 140° gewonnene *Dioxynaphtalincarbonsäure*, $C_{10}H_5(OH)_2COOH$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, grünlichen Nadeln. Die *Dinitronaphtolcarbonsäure*, $C_{10}H_4OH(NO_2)_2COOH$, bildet hellgelbe, glänzende, unter Zersetzung bei 252° schmelzende Nadeln, ihr *Aethyläther*, $C_{10}H_4OH(NO_2)COOC_2H_5$, weifse, prismatische, bei 198° schmelzende, in Alkohol und Eisessig fast nicht, in Benzol lösliche Nadeln. Durch Glühen der beiden Nitrosäuren mit Kalk wurde die Stellung der beiden Nitrogruppen in den beiden Säuren ermittelt. *Wt.*

Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung einer β-Amidooxynaphtoësulfosäure[1]). D. R.-P. Nr. 69740. — Die β-Amidonaphtoëdisulfosäure erhält man aus der β-Oxynaphtoë-

[1]) Ber. 26, Ref. 917.

disulfosäure des Patents Nr. 67000 durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak 10 Stunden lang auf 240 bis 280°. Die Säure wird dann durch die Natronschmelze in die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure übergeführt, die weifse, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen bildet. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich und fluoresciren dunkelgrün. *Ldt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

V. Villiger[1]) berichtete, im Anschlufs an die Untersuchungen von A. Baeyer[2]) über die Reductionsproducte der Phtalsäure und Terephtalsäure, über die *Reductionsproducte der Isophtalsäure* und wies die völlige Identität der von ihm aus Isophtalsäure gewonnenen mit den von Perkin[3]) synthetisch dargestellten Hexahydroisophtalsäuren nach. Zur Darstellung der *Isophtalsäure* wurde nach der von Baeyer[4]) für die Gewinnung der Terephtalsäure angegebenen Methode verfahren: Etwas mehr als 2 Mol. Brom wurden in siedendes m-Xylol (106 g) eintropfen gelassen, das Reactionsproduct durch Digeriren mit Kaliumacetat (250 g) in alkoholischer Lösung (750 g) bei Wasserbadtemperatur in m-Xylylendiacetat übergeführt, vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Das so erhaltene m-Xylylendiacetat wurde mit einer Lösung von Aetznatron (100 g) in Wasser (1½ Liter) übergossen und mit Kaliumpermanganatlösung (500 g Kaliumpermanganat in 5 Liter Wasser gelöst) oxydirt. Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten, mit Bisulfit versetzten Lösung wurde die Isophtalsäure mit Schwefelsäure ausgefällt, dieselbe zur Entfernung der sie verunreinigenden Toluylsäure nochmals mit Kaliumpermanganat (100 g) oxydirt, und zur Trennung von der ihr beigemischten Terephtalsäure in das Baryumsalz übergeführt. Das bis zur staubigen Trockne eingedampfte, feingepulverte Baryumsalz wurde mit kaltem Wasser extrahirt, wobei die Terephtalsäure zurückbleibt und die Säure aus der Baryumsalzlösung nun mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reduction der so erhaltenen Isophtalsäure wurde nach der von Aschan[5]) zur Reduction der Benzoësäure benutzten Methode verfahren, indem 40 g Isophtalsäure in einer Lösung von 70 g krystallisirter Soda in 300 ccm Wasser

---

[1]) Ann. Chem. **276**, 255. — [2]) JB. f. 1888, S. 814 ff.; f. 1889, S. 714 ff.; f. 1890, S. 1836 ff.; f. 1891, S. 1984 ff.; Ann. Chem. **269**, 145. — [3]) Chem. Soc. J. 1891, S. 798 ff. — [4]) JB. f. 1888, S. 814 ff. — [5]) JB. f. 1891, S. 1814 ff.

gelöst, bei einer Temperatur von 40 bis 50° unter gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäurestromes im Laufe von zwei Tagen mit 2 kg 3 proc. Natriumamalgam behandelt wurden. Aus dem nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewonnenen rohen Reductionsproducte eine einheitliche Säure zu isoliren, gelang nicht. Nur einmal wurde eine geringe Menge einer anscheinend einheitlichen Säure erhalten, welche in kleinen, sternförmig gruppirten, in Wasser ziemlich leicht löslichen, bei 158 bis 160° schmelzenden Prismen krystallisirte und von Kaliumpermanganat momentan zerstört wurde. Zur Darstellung der *Hexahydroisophtalsäure* wurde die rohe Hydroisophtalsäure (je 5 g) durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (30 bis 35 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100°, Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser, Neutralisiren zur Hälfte mit Soda, Sättigen mit Kochsalz und Extrahiren mit Aether in das ein dickes, braunes Oel darstellende Hydrobromid übergeführt. Das aus 20 g Hydrosäure gewonnene Hydrobromid wurde in 10 proc. Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung und Einleiten eines Kohlensäurestromes mit 500 g 3 proc. Natriumamalgam reducirt, das überschüssige Bromid mit Kaliumpermanganat zerstört, nach dem Zusatz von Bisulfitlösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure erwies sich als ein Gemenge der beiden geometrisch isomeren *Hexahydroisophtalsäuren*, die nach dem Verfahren von Perkin (l. c.) getrennt wurden, indem das in Ammoniak gelöste Säuregemisch in heifse concentrirte Chlorcalciumlösung eingegossen wurde. Aus dem hierbei sich abscheidenden schwer löslichen Calciumsalz wurde die *maleïnoide cis-Hexahydroisophtalsäure* in flachen, bei 161 bis 163° schmelzenden Prismen und aus der Mutterlauge die *fumaroide trans-Hexahydroisophtalsäure* vom Schmelzp. 118 bis 120° erhalten. Beide Säuren erwiesen sich als völlig identisch mit den von Perkin (l. c.) synthetisch dargestellten Hexahydroisophtalsäuren. *Wt.*

V. Villiger[1]) hat die hydrirten Phtalsäuren und das p-Diketohexamethylen krystallographisch untersucht. Nach ihm bildet die *trans(fumaroide)-$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure* meist nur mikroskopische, schlecht ausgebildete Krystalle. Aus concentrirter Eisessiglösung wurden nach längerem Stehen etwa $1/_2$ mm lange Krystalle erhalten, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und matte, dicke Tafeln nach einem Pinakoid mit

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 344.

pyramidaler Endigung darstellten. Das Axenverhältnifs wurde zu $a : b : c = 0{,}394 : 1 : 1{,}508$ berechnet. Beobachtete Formen sind: $c = \{001\} 0P$; $o = \{112\} {}^1/_2 P$; $b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$; $m = \{110\} \infty P$; aufserdem an vielen Krystallen ein nicht mefsbares Brachydoma. Die Krystalle sind gewöhnlich tafelförmig nach der Basis, brachydiagonal verlängert, jedoch nur einseitig ausgebildet. Gemessene Winkel sind: $(112):(1\bar{1}2) = 38^{0}\,30'$; $(112):(11\bar{2}) = 51^{0}\,50'$; $(112:1\bar{1}\bar{2}) = 66^{0}\,44'$. — Die *maleïnoide* $\Delta^{3,5}$-*Dihydrophtalsäure* krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a : b : c = 1{,}404 : 1 : 1{,}417$; der Winkel $\beta = 63^{0}\,30'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$; $r = \{101\} - P \infty$; $m = \{120\} \infty P 2$; $c = \{001\} 0P$; $\{\bar{3}04\} + {}^3/_4 P \infty$; die aus Aether erhaltenen Krystalle zeigen aufserdem eine Reihe positiver Hemidomen, welche annähernd auf die Symbole: $\{\bar{1}07\} = + {}^1/_7 P \infty$; $\{\bar{2}07\} = + {}^2/_7 P \infty$ und $\{\bar{4}07\} = + {}^4/_7 P \infty$ führten. Gemessene Winkel sind: $(100):(001) = 63^{0}\,30'$; $(100):(101) = 31^{0}\,35'$; $(100):(120) = 68^{0}\,18'$; $(101):(120) = 71^{0}\,30'$; $(001):(\bar{3}04) = 45^{0}\,35'$; $(001):(\bar{1}07) = 8^{0}\,11'$; $(001):(\bar{2}07) = 16^{0}\,23'$; $(001):(\bar{4}07) =$ ca. $35^1/_2{}^{0}$. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind theils orthodiagonal, theils vertical verlängert, die aus Aether gewonnenen dünntafelig nach $\{101\}$. — Die $\Delta^{2,4}$-*Dihydrophtalsäure* krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a : b : c = 1{,}45 : 1 : 1{,}602$, der Winkel $\beta = 74^{0}\,56'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$; $q = \{011\} P \infty$; an manchen Krystallen tritt eine Reihe klein ausgebildeter positiver Hemidomen auf mit den Flächen: $\sigma = \{\bar{1}02\} + {}^1/_2 P \infty$; $\varrho = \{\bar{1}03\} + {}^2/_3 P \infty$. Selten und klein treten noch die Flächen $\{001\} 0P$ und $\{010\} \infty P \infty$ auf. Die Krystalle bilden, aus Alkohol krystallisirt, gelbliche Tafeln mit vorherrschendem Orthopinakoid. Gemessene Winkel sind: $(011):(0\bar{1}1) = 114^{0}\,14'$; $(100):(011) = 81^{0}\,53'$; $(\bar{1}00):(\bar{1}02) = 72^{0}\,3'$; $(\bar{1}00):(\bar{2}03) = 63^{0}\,25'$. — Die ebenfalls monosymmetrisch krystallisirende $\Delta^{1,4}$-*Dihydrophtalsäure* zeigte zwei in ihrem Habitus ganz verschiedene Formen mit denselben Flächen. Die erste Form bestand aus gut erhaltenen, nach der Symmetrieebene dünntafeligen Krystallen mit vollkommen glänzenden Flächen. Die zweite Form war dicktafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrecht stehenden Fläche (Orthopinakoid) und zeigte selten und klein die Hemipyramide ω. Die Flächen waren stark corrodirt, und in den Winkeln zeigte sich gegenüber der ersten Form gröfsere Differenz. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$; $b = \{010\} \infty P \infty$; $q = \{011\} P \infty$;

$\omega = \{\bar{2}21\}\, 2P$. Die erste Form hat das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8925:1:0{,}4400$; der Winkel β ist 74° 34'. Gemessene Winkel: $(011):(0\bar{1}1) = 46°\,0'$; $(100):(011) = 75°\,57{,}5'$; $(011):\bar{2}21) = 46°\,36'$; $(\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) = 70°\,25'$; $(\bar{1}00):(\bar{2}21) = 60°\,38'$. Bei der zweiten Form ist das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8734:1:0{,}4343$, der Winkel $\beta = 74°\,5{,}5'$. Gemessene Winkel: $(011):(0\bar{1}1) = 45°\,20'$; $(100):(011) = 75°\,21'$; $(011):(\bar{2}21) = 47\,15'$; $(\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) = 69°\,52'$; $(\bar{1}00):(\bar{2}21) = 60°\,28'$. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und liegt im spitzen Winkel β gegen die Verticale um circa 28° geneigt. Die Krystalle zeigen auffallend schwache Doppelbrechung und sehr grofse Dispersion der Axen. — Die Krystalle der fumaroiden *Δ^4-Tetrahydrophtalsäure* gehören ebenfalls dem monosymmetrischen System an. Die aus Eisessig erhaltenen kleinen, farblosen, schlecht ausgebildeten Krystalle mit meist gerundeten Flächen bestehen aus einer Combination zweier prismatischer Formen mit der Symmetrieebene, welche jedoch nicht immer auftritt. Fafst man erstere als positive bezw. negative Hemipyramide auf, so ergeben sich folgende Elemente: das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}3997:1:1{,}737$; der Winkel $\beta = 78°\,2'$. Gemessene Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 40°\,6'$; $(111):(11\bar{1}) = 23°\,47'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 43°\,34'$. — Die *maleïnoide Δ^4-Tetrahydrophtalsäure* krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}3350:1:1{,}5070$; der Winkel $\beta = 69°\,58'$. Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe, die aus Wasser erhaltenen nach der Klinodiagonale verlängert. Beobachtete Formen sind: $m = \{110\}\,\infty P$; $q = \{011\}\,P\!\!\!/\,\infty$; $a = \{100\}\,\infty P\!\!\!/\,\infty$; $c = \{001\}\,0P$; gemessene Winkel: $(100):(001) = 69°\,58'$; $(100):(110) = 51°\,26'$; $(001):(011) = 54°\,46'$; $(110):(011) = 40°\,30'$; $(\bar{1}10):(011) = 58°\,53{,}5'$; $(001):(110) = 77°\,50'$. Die optische Axenebene liegt parallel zur Symmetrieebene, die eine Axe tritt aus der Basis aus. Es ist starke Doppelbrechung vorhanden. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis. — Die *Δ^2-Tetrahydrophtalsäure* krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch, sie bildet farblose, etwa 4 mm lange Krystalle. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}53811:1:1{,}36091$; der Winkel $\beta = 77°\,30'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\,\infty P\!\!\!/\,\infty$; $b = \{010\}\,\infty P\!\!\!/\,\infty$; $c = \{001\}\,0P$; $q = \{011\}\,P\!\!\!/\,\infty$; $r = \{102\} - {}^1\!/_2 P\!\!\!/\,\infty$; $\omega = \{\bar{1}11\} + P$, letzteres in der Regel sehr untergeordnet. Die Hemidomen $s = \{103\} - {}^1\!/_3 P\!\!\!/\,\infty$; $t = \{105\} - {}^1\!/_5 P\!\!\!/\,\infty$ und $\varrho = \{\bar{1}04\} + {}^1\!/_4 P\,\infty$ sind selten gut ausgebildet und erscheinen gewöhnlich als Abrundung der Kante zwischen

Orthopinakoid und Basis. Die Krystalle sind theils orthodiagonal, theils vertical gestreckt. Das Orthopinakoid ist stets matt. Gemessene Winkel sind: $(100):(001) = 77^0\,30'$; $(010):(\bar{1}11) = 41^0\,41'$; $(\bar{1}00):(\bar{1}11) = 67^0\,56'$; $(100):(011) = 82^0\,33'$; $(010):(011) = 36^0\,54{,}5'$; $(011):(\bar{1}11) = 29^0\,32'$; $(001):(\bar{1}11) = 62^0\,58'$; $(001):(\bar{1}04)$ = ca. 13^0; $(001):(102) = 21^0\,26'$; $(001):(103) = 14^0\,55'$; $(001):(105) = 9^0\,39'$. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und liegt im stumpfen Winkel β, mit der Verticalen einen Winkel von ca. $42^1/_2{}^0$ einschliefsend. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis und ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene. — Die *maleïnoide Hexahydrophtalsäure* endlich krystallisirt asymmetrisch aus Alkohol in farblosen, etwa $^1/_2$ cm langen Tafeln mit schwacher Doppelbrechung. Die eine optische Axe tritt auf der vorherrschenden Fläche n aus. Das Axenverhältnifs ist $a : b : c = 0{,}4945 : 1 : 0{,}5566$; die Winkel: $A = 93^0\,16'$; $\alpha = 93^0\,14^1/_2{}'$; $B = 90^0\,46'$; $\beta = 90^0\,40'$; $C = 91^0\,55'$; $c = 91^0\,53'$. Beobachtete Formen sind: $n = \{\bar{1}10\}\infty{,}'P$; $b = \{010\}\infty\check{P}\infty$; $m = \{110\}\infty P{,}'$; $q = \{011\}{,}\check{P}'\infty$; $k = \{0\bar{1}1\}'\check{P}{,}\infty$; $o = \{112\}\,^1/_2P'$; $\omega = \{11\bar{2}\}\,^1/_2P$; $r = \{101\}'\bar{P}'\infty$; $v = \{31\bar{4}\}\,^3/_4P{,}3$. Die Flächen o, ω, r und b fehlen gewöhnlich oder treten nur sehr untergeordnet auf. Gemessene Winkel sind: $(0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = 65^0\,12'$; $(110):(1\bar{1}0) = 52^0\,41'$; $(010):(110) = 62^0\,7'$; $(010):(011) = 58^0\,25'$; $(0\bar{1}0):(0\bar{1}1) = 63^0\,24'$; $(011):(0\bar{1}1) = 58^0\,11'$; $(\bar{1}10):(011) = 77^0\,50'$; $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1) = 78^0\,32'$; $(1\bar{1}0):(\bar{3}\bar{1}4)$ = ca. 57^0; $(1\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}2) = 70^0\,14'$; $(1\bar{1}0):(101) = 48^0\,42'$; $(1\bar{1}0):(112)$ = ca. 72^0; $(110):(011) = 75^0\,35'$; $(011):\bar{1}\bar{1}2)$ = ca. 52^0. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $\{0\bar{1}1\}$, weniger vollkommen nach $\{011\}$. Die hydrirten Phtalsäuren lassen sich nach ihren krystallographischen Eigenschaften in zwei Reihen ordnen, in deren einer sich hauptsächlich die schwer löslichen fumaroiden Säuren finden, denen sich die Phtalsäure selbst und die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure anschliefsen. Die andere Reihe umfafst die leicht löslichen maleïnoiden Säuren, welchen sich die ebenfalls leicht lösliche $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure und die Δ^2-Tetrahydrosäure anschliefsen. Aufserhalb dieser Reihen stehen allein die beiden asymmetrischen Säuren, die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure und die cis-Hexahydrosäure. — Hieran anschliefsend wurde noch die Krystallform des *p-Diketohexamethylens* bestimmt. Dasselbe krystallisirt monosymmetrisch, aus alkoholischer Lösung in centimetergrofsen, schwach gelblichen Tafeln mit vorherrschendem $\{100\}$, die in der Regel orthodiagonal verlängert sind. Aus

unreinen Mutterlaugen setzen sich Zwillinge nach $\{\bar{1}01\}$ ab. Das Axenverhältnifs ist $a : b : c = 1,0571 : 1 : 1,0932$; der Winkel $\beta = 80^0\,11'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\,\infty P \infty$; $c = \{001\}\,0P$; $m = \{110\}\,\infty P$; $\varrho = \{\bar{1}01\} + P\infty$; $q = \{011\}\,P\infty$, letztere selten und klein; bisweilen auch $\{010\}\,\infty P\infty$. Gemessene Winkel: $(100):(001) = 80^0\,11'$; $(100):(110) = 46^0\,14'$; $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 48^0\,46'$; $(001):(110) = 83^0\,16,5'$; $(\bar{1}01):(\bar{1}10) = 63^0\,4'$; $(001):(011) = 45^0\,36'$. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Bisectrix liegt im stumpfen Winkel β, gegen die Verticale um ca. 7° geneigt. Die Krystalle zeigen starke Doppelbrechung. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach $\{\bar{1}01\}$. Bemerkenswerth ist die Aehnlichkeit der krystallographischen Constanten mit denjenigen des Chinons. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Aldehydguajacolcarbonsäure [1]). D. R.-P. Nr. 71162 vom 14. Juli 1892. — Man erhitzt Guajacolcarbonsäure ($CO_2H : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3$) in alkalischer Lösung mit Chloroform am Rückflufskühler oder im geschlossenen Kessel. Die gebildete *Aldehydguajacolcarbonsäure* ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht aus ihr *Vanillin.* *Sd.*

W. Heinisch [2]) berichtete über das Verhalten des veratrumsauren Kalks bei der trockenen Destillation. Er wies als Hauptreactionsproduct bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalks *Veratrumsäure-Methyläther* und *Veratrol* neben geringen Mengen von *Guajacol* und *Veratrumsäure* nach. Im Destillationsrückstande wurde *Brenzcatechin* in nur geringer Menge gefunden. *Wt.*

Garnier und Voirin., Ueber Alcaptonharn [3]). — Verfasser berichten über einen Fall von Alcaptonurie. Das *Alcapton* verhält sich hinsichtlich seines Reductionsvermögens, sowie einiger Reactionen ganz wie Zucker, hat aber keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe ist 1859 von Bödecker zuerst, dann auch von anderen Forschern im Harn aufgefunden worden und wurde von Wolkow und Baumann als *Homogentisinsäure*, $C_6H_3(OH)_2CH_2 . COOH$, bezeichnet. Der Alcaptonharn zeigt viel Aehnlichkeit mit dem Zuckerharn, unterscheidet sich aber vom Zuckerharn dadurch, dafs er mit Ammoniak, Natriumcarbonat

---

[1]) Ber. 26, Ref. 995. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 455. — [3]) Deutsche Med.-Ztg. 1893, S. 88; Ref. a. Pharm. Centr.-H. 34, 210.

und Kalilauge bereits in der Kälte schnell braun gefärbt wird, auch werden ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt. Millon's Reagens giebt mit Alcaptonharn erst eine Gelbfärbung, dann einen gelben, beim Erhitzen einen ziegelrothen Niederschlag, Eisenchlorid erzeugt Blaufärbung. Alkoholische Gährung zeigt der Alcaptonharn nicht und wirkt nach der Einwirkung von Bierhefe noch reducirend auf alkalische Kupferlösung. Im polarisirten Lichte ist das Alcapton völlig inactiv. Eine Verwechselung der Alcaptonurie mit der Zuckerharnruhr ist somit ausgeschlossen. *Tr.*

Heinrich Embden. Beiträge zur Kenntnifs der Alcaptonurie[1]). — Eine Patientin hat bei gemischter Kost und einer durchschnittlichen täglichen Harnmenge von 1200 ccm täglich im Durchschnitt 3,2 g Homogentisinsäure ausgeschieden. Bei dem Bruder dieser Patientin fanden Wolkow und Baumann[2]) eine tägliche Ausscheidung von 4,84 g der Säure. Nach der Zufuhr von 15 g Tyrosin vermehrte sich am nächsten Tage die Homogentisinsäureausscheidung bis über 100 Proc. Gleichzeitig vermehrten sich die Phenole im Harne. Ein Theil des zugeführten Tyrosins wurde unter der Wirkung von Fäulnifsbacterien in Phenole übergeführt und ein anderer Theil hat zur Alcaptonbildung beigetragen. Durch die Zufuhr von Phenylessigsäure und Phenylamidoessigsäure wurde die Alcaptonausscheidung in keiner Weise beeinflufst. Embden schliefst daraus, dafs wahrscheinlich die Reduction der Parahydroxylgruppe ein integrirendes Moment des zur Homogentisinsäurebildung führenden Processes darstellt. Die Darreichung von Terpentinöl hat einen bestimmten Einflufs auf die Alcaptonausscheidung ergeben. Nach dem Kefyrgebrauche erschien die Eiweifsfäulnifs dauernd beschränkt, während die Ausscheidung der Homogentisinsäure in unverminderter Intensität fortlief. Bei Einführung der Homogentisinsäure wurden 75 Proc. derselben wieder im Harn ausgeschieden; der Rest scheint, wie die normalen Mengen der Aetherschwefelsäure ergeben, nicht durch die Darmfäulnifs, sondern durch die Oxydationsprocesse in den Geweben zerstört worden zu sein. Im Alcaptonharne wurden stets auffallend minimale Mengen der Harnsäure gefunden. In einem Selbstversuche hat Embden nach der Einnahme von 4 g Homogentisinsäure den normalen Harn entleert, nach der Einnahme von 8 g dieser Säure hat er aber den dunkeln Alcaptonharn mit reichlichem Gehalt von Homogentisin-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 18, 304—334. — [2]) Daselbst 15, 228.

säure entleert. Nach einer subcutanen Injection von 5,65 g Homogentisinsäure entleerte der Versuchshund den Alcaptonharn, in welchem aber nur ein Theil der gegebenen Homogentisinsäure gefunden wurde. *Wr.*

E. Erlenmeyer jun[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Condensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd.* Er fand, dafs sich Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd in ganz gleicher Weise mit Hippursäure condensiren, indem die Condensationsproducte aus 1 Mol. Hippursäure und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid resp. 1 Mol. Benzaldehyd unter Verlust von 2 Mol. Wasser entstehen. Das durch Erhitzen von 1 Mol. Hippursäure mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entstehende *Condensationsproduct* von der Formel $C_{17}H_9O_4N$ krystallisirt aus Nitrobenzol in prachtvollen, canariengelben, seideglänzenden, bei 240° sich bräunenden und erweichenden, aber erst bei viel höherer Temperatur sich zersetzenden Nadeln. Das in analoger Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Hippursäure mit 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnene Condensationsproduct, welches das *Lactimid der Benzoylamidozimmtsäure*, $C_{16}H_{11}NO_2$, darstellt, bildet, aus Benzol krystallisirt, prachtvolle, lange, schwach gelblich gefärbte, in Alkohol, Aether und Ligroin ziemlich schwer lösliche, bei 165 bis 166° schmelzende Nadeln. Neben dem Lactimid entsteht noch eine gewisse Menge des Natriumsalzes der Benzoylamidozimmtsäure und scheint danach die Condensation in der Weise vor sich zu gehen, dafs direct die Hippursäure mit dem Benzaldehyd in Condensation tritt und aus der so gebildeten Benzoylamidozimmtsäure durch Wasserabspaltung das Lactimid derselben entsteht. Die Umwandlung des Lactimids in die Säure gelingt am besten, wenn man dasselbe (1 Mol.) in der 100fachen Menge Wasser suspendirt, etwa eine halbe Stunde mit Aetznatron (1 Mol. in der 10fachen Menge Wasser gelöst) auf dem Wasserbade erhitzt, die heifse Lösung mit Salzsäure fällt und die ausfallende Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene *Benzoylamidozimmtsäure*, $C_6H_5-CH=C(-COOH, -NHCOC_6H_5)$, bildet prachtvolle, wasserhelle Prismen, welche sich beim Erhitzen im Capillarrohr zwischen 210 und 228° zersetzen, wobei neben dem ursprünglichen Lactimid unter Kohlensäureabspaltung Phenyläthylaldehyd gebildet wird. Beim längeren Erhitzen mit Mineral-

[1]) Ann. Chem. 275, 1, 8, 13.

säuren oder Alkalien spaltet sich die Benzoylamidozimmtsäure in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure. Bei der Oxydation derselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bildet sich Bittermandelöl. Der *Benzoylamidozimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CH=C(-COOC_2H_5, -NHCOC_6H_5)$, wird einmal durch Erhitzen des Lactimids mit Alkohol und Schwefelsäure in feinen, bei 194° ohne Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten und bildet sich ferner auch durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäureäther unter Vermittelung von Natrium und Natriumalkoholat. Durch Behandeln mit 2 proc. Natriumamalgam wird die in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendirte Benzoylamidozimmtsäure (Benzalhippursäure) in die *α-Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure)*, $C_{16}H_{15}NO_2$, übergeführt. Die aus dem alkalischen Reactionsproducte durch Säure ausgefällte α-Benzoylamidophenylpropionsäure ist immer noch durch nicht reducirte Benzoylamidozimmtsäure verunreinigt und kann von derselben auf zweierlei Weise getrennt werden, einmal durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, wobei die Benzoylamidozimmtsäure in das Lactimid übergeht, von welchem die Benzoylamidophenylpropionsäure durch Sodalösung getrennt wird, oder auch durch Kochen mit 10 proc. Natronlauge, wobei die Benzoylamidozimmtsäure sich in die in Wasser ziemlich leicht lösliche Phenylbrenztraubensäure und Benzoësäure zersetzt, während die Benzoylamidophenylpropionsäure unverändert bleibt. Die so im völlig reinen Zustande erhaltene Benzoylamidophenylpropionsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 182 bis 183° schmelzenden Blättchen. Ebenso wenig wie beim Kochen mit 10 proc. Kalilauge wird sie durch Kochen mit Schwefelsäure (1 : 3) oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° angegriffen, dagegen wird sie durch 15 stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° in Phenylalanin und Benzoësäure gespalten. Während die Hippursäure durch Alkalien oder Säuren leicht in Benzoësäure und Glycocoll gespalten wird, die Spaltungsstelle der Hippursäure also zwischen Stickstoff und Benzoësäurerest liegt, zerfällt die Benzalhippursäure (Benzoylamidozimmtsäure) unter denselben Verhältnissen in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure, es wird hier also durch den Eintritt der Benzalgruppe die Spaltungsstelle nach der Stelle zwischen Benzamid und dem übrigen Rest verlegt. Bei der Benzylhippursäure nun wird durch den Eintritt der zwei Wasserstoffatome in die Benzalhippursäure die Spaltungsstelle der Gruppe $C-N-COC_6H_5$ wieder von $C-N$ nach $N-COC_6H_5$ verschoben. *Wt.*

P. Gucci[1]) fand bei einer Untersuchung über die Spaltung der Phtalide durch kaustische Alkalien, daſs das von ihm nach den Angaben von Wislicenus[2]) und Kothe[3]) dargestellte *Dimethytphtalid* sich beim Erhitzen mit Aetznatron und wenig Wasser bis auf 200° glatt in Aceton und Benzoësäure spaltet. Das einfache *Phtalid* ergab bei der gleichen Behandlung mit Aetznatron nicht Benzoësäure und Formaldehyd, sondern Phtalsäure und Wasserstoff. *Wt.*

Heinrich Abbes. Ueber Jodterephtalsäure und Jodosoterephtalsäure[4]). — Die Jodterephtalsäure, welche das Jodatom in o-Stellung zu einer der Carboxylgruppen enthält, giebt mit Leichtigkeit bei der Oxydation einen Jodosokörper, wie nach den Untersuchungen von V. Meyer, nach welchem die Bildung der Jodosogruppe nur bei benachbarter Stellung des Carboxyls zum Jod sich ohne Weiteres vollzieht, zu erwarten war. Die *Jodterephtalsäure* wurde durch Oxydation des Natriumsalzes der von E. Kloeppel[5]) dargestellten m-Jod-p-toluylsäure mit Kaliumpermanganat erhalten. Die Säure bildet feine gelbe Nadeln, ist in heiſsem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt im rohen Zustande bei 274 bis 276°. Die reine Säure sublimirt. Sie bildet folgende neutrale Salze: *Natriumsalz*, orangefarben, leicht in Wasser löslich; *Baryumsalz*, kleine gelbe Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heiſsem Wasser löslich; *Calciumsalz*, gelbliche, in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle; *Silbersalz*, amorphe, schwer lösliche Masse; *Phenylhydrazinsalz*, lange, gelbe Krystalle, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Der *neutrale Methylester* krystallisirt aus Wasser in gelblich gefärbten, langen Nadeln, besitzt aromatischen Geruch und beiſsenden Geschmack, Schmelzp. 77 bis 78°. Der *saure Methylester*, in Kalilauge löslich, fällt beim Ansäuern aus dieser Lösung und schmilzt bei 186°. Das *Jodidchlorid* der Säure bleibt als gelbe, wachsartige Masse nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurück, wenn man Jodterephtalsäure mit Chloroform übergieſst und so lange Chlor einleitet, bis alle Säure gelöst ist. Es zersetzt sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur. — Die *Jodosoterephtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2JO$, wurde aus der Jodterephtalsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Ausbeute 88 bis 90 Proc. der berechneten), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Ausbeute 40 Proc.) und endlich durch Zersetzen des Jodidchlorids der Jodterephtalsäure mit

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 319. — [2]) JB. f. 1884, S. 1227 ff. — [3]) JB. f. 1888, S. 1969 ff. — [4]) Ber. 26, 2951—2956. — [5]) JB. f. 1893, S. 1297 ff.

Natronlauge dargestellt. Die Säure wurde in Form eines gelblichen Niederschlages erhalten, der bei 260° unter Gasentwickelung schmolz und Jodkaliumlösung in der Kälte zersetzte. Folgende und zwar nur *saure* Salze der Säure wurden dargestellt: *Ammonsalz*, aus concentrirter Lösung in langen, gelben Nadeln krystallisirend; *Natriumsalz*, Nadeln von schwach gelber Färbung mit 2 Mol. Krystallwasser; *Calciumsalz*, weifse, körnige Krystallmasse, löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser; *Baryumsalz*, kleine, gelbe Krystalle, auch in heifsem Wasser schwer löslich; *Silbersalz*, gelbe, amorphe Masse. Der *saure Methylester* krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, glänzenden Blättchen, die Jodkalium schon in der Kälte zersetzen. Er ist in kaltem Alkohol, Wasser, Aether und Alkalien (!) unlöslich. Phenylhydrazin wirkt schon in der Kälte reducirend unter Stickstoffentwickelung auf die Jodosoterephtalsäure ein, bei Anwendung eines Ueberschusses bildet sich das Phenylhydrazinsalz der Jodterephtalsäure. Der Umstand, dafs die Salze und Ester der Jodososäure nur einbasisch zu erhalten waren auf demselben Wege, der bei der Jodterephtalsäure stets zweibasische Salze liefert, wird wohl am einfachsten durch Annahme einer intermolekularen Salzbildung erklärt, wie dies die beiden tautomeren Formeln ausdrücken:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO\diagdown\\ .\,J<^{O}_{OH}\\ COOH\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\ .\,JO\\ COOH\end{matrix}\right. .$$

In einem Anhang wird erwähnt, dafs bei einer Anzahl von Amidosäuren der sonst leicht stattfindende Ersatz der Amidogruppe durch Jod nicht durchführbar ist, so dafs statt der jodirten Säuren nur Oxysäuren erhalten werden. So gelang es nicht, Jod-m-toluylsäuren aus den isomeren Amido-m-toluylsäuren auch bei Anwesenheit von Kupferjodür zu erhalten. Auch die von Knoevenagel [1]) gegebene Vorschrift führte nicht zum Ziele. In gleicher Weise gelingt es auch nicht, die Amidoterephtalsäure in Jodterephtalsäure überzuführen. *Hr.*

C. Haeufsermann u. Ed. Martz [2]) stellten die drei Dinitroterephtalsäuren und Derivate derselben dar. Sie erhielten die drei Säuren sowohl durch zehnstündiges Erhitzen der entsprechenden Dinitro-p-xylole, als auch durch Erhitzen der Dinitro-p-toluylsäuren mit der 20fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 im geschlossenen Rohre auf 140 resp. 170°. Die *o-Dinitroterephtalsäure*, ($COOH:NO_2:NO_2:COOH = 1:2:3:4$), aus dem von

[1]) JB. f. 1890, S. 1056. — [2]) Ber. 26, 2982.

Lellmann[1]) beschriebenen, bei 93° schmelzenden Dinitro-p-xylol und ebenso aus der von Claus und Joachim[2]) erhaltenen o-Dinitro-p-toluylsäure vom Schmelzp. 248°, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 120° gewonnen, bildet farblose, schön ausgebildete, glasglänzende, über 290° unter Zersetzung schmelzende, beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpuffende Krystalle. Die aus dem bei 124° schmelzenden Dinitro-p-xylol und ebenso aus der von Claus und Joachim (l. c.) beschriebenen, bei 158° schmelzenden Dinitro-p-toluylsäure erhaltene *m-Dinitroterephtalsäure*, ($COOH:NO_2:COOH:NO_2 = 1:3:4:5$), stellt glasglänzende, schwach gelbliche, verwachsene, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 255° unter Zersetzung schmelzende Krystalle dar. Das *Baryumsalz* ist ein hellgelber, flockiger, in Wasser leicht löslicher Niederschlag, der sich beim Kochen in wässeriger Lösung theilweise zersetzt. Der *Diäthyläther*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gewonnen, bildet weifse, verfilzte, bei 197° schmelzende, bei höherer Temperatur unter Zersetzung sich verflüchtigende, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in heifsem Wasser schwer lösliche Nädelchen. Die aus dem bei 142 bis 148° schmelzenden Dinitro-p-xylol, sowie aus der bei 194° schmelzenden Dinitro-p-toluylsäure dargestellte *p-Dinitroterephtalsäure*, ($COOH:NO_2:COOH:NO_2 = 1:2:4:5$), wird in Form kleiner, prismatischer, glasglänzender, fast farbloser, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslicher, über 280° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzender und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffender Krystalle erhalten. Das *Baryumsalz* ist ein fleischfarbenes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Der *Diäthyläther* krystallisirt in schönen, glänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln und ist in Alkohol, Aether und Benzol etwas schwerer löslich als der Diäthyläther der m-Säure. Durch Zinn und Salzsäure wird er zu dem in gelben und orangerothen Krystallen vom Schmelzp. 168° krystallisirenden *p-Diamidoterephtalsäureäther* reducirt, welcher mit dem von v. Baeyer erhaltenen p-Diamidoterephtalsäureäther identisch ist. *Wt.*

M. Fileti und G. Baldracco. Ueber Homoterephtalsäure[3]). — Nach Mellinghoff[4]) schmilzt die als Verseifungsproduct des Cyanbenzylcyanids, $CN.C_6H_4.CH_2CN$, erhaltene *Homoterephtalsäure* bei 285 bis 288°, während die von Fileti und Basso[5]) durch Oxydation der Homocuminsäure mittelst Salpetersäure ge-

[1]) JB. f. 1885, S. 773. — [2]) Ann. Chem. 266, 209. — [3]) J. pr. Chem. [2] 47, 532—534. — [4]) Ber. 22, 3207. — [5]) Gazz. chim. ital. 21, 61.

wonnene Säure bei 237° schmilzt. Beide Säuren sollten identisch sein. Es wurde deshalb die Angabe Mellinghoff's geprüft. Zum Zweck der vollständigen Verseifung wurde das nach dem Verfahren von Mellinghoff bereitete p-Cyanbenzylcyanid im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure auf 130° vier Stunden lang erhitzt. Das Verseifungsproduct ist nicht einheitlich. Der kleinere Theil der erhaltenen Substanz ist in Wasser sehr wenig löslich, die Hauptmenge scheidet sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in undeutlichen Krystallen ab. Die letztere Substanz ist identisch mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure. Sie schmilzt bei 237° und ist nur schwer von den letzten Antheilen der weniger löslichen Substanz zu befreien. Das *Baryumsalz* dieser Säure, $C_9H_6O_4Ba + H_2O$, ist mit dem der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure identisch, ebenso das bei 222 bis 223° schmelzende Nitroderivat. Die in Wasser wenig lösliche Substanz, welche ein krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 281° darstellt, konnte wegen unzureichender Menge nicht genau untersucht werden. *Hr.*

G. Oddo [1]) stellte die m-Phenylendiëssigsäure und das Nitril derselben nach dem Vorgange von J. Stanley Kipping [2]) dar. Er erhielt das *Nitril der m-Phenylendiëssigsäure*, $C_6H_4(CH_2CN)_2$, durch 20 stündiges Erhitzen von m-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, (13,4 g) in alkoholischer Lösung mit einer möglichst concentrirten wässerigen Cyankaliumlösung (9 g) auf dem Wasserbade, Fällen des Nitrils nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser, Extrahiren mit Aether und Destilliren des Aetherrückstandes unter vermindertem Druck. Das so gewonnene *Nitril* siedet unter gewöhnlichem Druck bei 280 bis 335° und unter 20 bis 30 mm Druck bei circa 170°. Es stellt ein farbloses, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform lösliches und ebenso auch in concentrirter Salzsäure, ohne Veränderung zu erleiden, lösliches, in Alkalien unlösliches Oel dar, welches sich in Berührung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einen gelblichweifsen, pulverigen Körper umwandelt, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Derselbe beginnt gegen 140° sich zu verändern, erweicht gegen 160° und beginnt sich bei 224 bis 226° zu zersetzen. Durch alkoholisches Kali läfst er sich im Gegensatz zu dem Nitril nicht verseifen, mit Kaliumnitrit giebt er in essigsaurer Lösung kein Nitroderivat, dagegen liefert er beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100 bis 110° unter Wasserabspaltung eine

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 336. — [2]) JB. f. 1888, S. 870 ff.

neue Verbindung, welche noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Nitril wird durch sechsstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zersetzen des Verseifungsproductes mit Salzsäure in die *m-Phenylendiëssigsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH)_2$, übergeführt, welche weifse, nadelförmige, bei 170° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform sehr wenig, in Ligroin nicht lösliche Krystalle bildet. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_6H_4(CH_2COOK)_2 . 7H_2O$, welches bei der Verseifung des Nitrils erhalten wird, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser (5 : 1) in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen, 7 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen, welche bei 32 bis 40° schmelzen, beim Stehen über Schwefelsäure 6 Mol. Krystallwasser, das siebente aber erst beim Erhitzen auf 115 bis 120° verlieren. Das wasserfreie Salz konnte nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_4(-CH_2COOK, -CH_2COOH)$, durch Zersetzen der Säure in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge dargestellt, krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Schüppchen. Das *Baryumsalz* wird in sehr kleinen, weifsen Nadeln, das *Calciumsalz* in schönen, prismatischen Krystallen, das *Zinksalz* in kleinen Kryställchen erhalten. Durch Versetzen der Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen wurde das *Quecksilbersalz* als weifser, krystallinischer, das *Kupfersalz* als voluminöser, blauer, das *Silbersalz*, $C_6H_4(CH_2COOAg)_2$, als schmutzigweifser, amorpher, in Ammoniak löslicher, am Licht sich schwärzender, das *Eisensalz* als fleischrother, das *Platinsalz* als gelber, pulveriger, und das *Bleisalz*, $C_6H_4(CH_2COO)_2Pb$, als weifser, voluminöser Niederschlag gefällt. Der durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl gewonnene *neutrale Methyläther*, $C_6H_4(CH_2COOCH_3)_2$, bildet eine farblose, unter gewöhnlichem Druck bei 298 bis 300° ohne Zersetzung siedende, in Alkali nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche selbst in einer Kältemischung nicht fest wird. Das Anhydrid der m-Phenylendiëssigsäure darzustellen, gelang nicht. *Wt.*

C. Beck. Ueber einige o-Nitrobenzylverbindungen [1]. — Beck stellte aus 200 g o-Nitrobenzylchlorid und 250 g Phtalimidkali durch 40 stündiges Kochen in absolutem Alkohol in einer Ausbeute von 85 bis 90 Proc. des angewandten Chlorids das *o-Nitrobenzylphtalimid* dar, Schmelzp. 207°. In gleicher Weise herge-

---

[1]) J. pr. Chem. 47, 397—400.

stelltes *o-Nitrobenzylsuccinimid* bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 130°. Durch Kochen der ersteren Verbindung (100 g) mit 1000 g H_2SO_4 von 50° Bé. entsteht neben Phtalsäure das schwefelsaure *o-Nitrobenzylamin*, welches sich, in saurer Lösung mit Nitrit erwärmt, annähernd quantitativ in Stickstoff und *o-Nitrobenzylalkohol* umsetzt, jedoch ist die Darstellung dieses Körpers direct aus o-Nitrobenzylchlorid durch sechsstündiges Kochen mit 3 Thln. $CaCO_3$ und 600 Thln. Wasser vorzuziehen, und liefert 80 Proc. der Theorie an Ausbeute. *Mg.*

Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren aus der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216°[1]). D. R.-P. Nr. 69357. — Die β-Oxynaphtoësäure liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zwei isomere β-Oxynaphtoësäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalk- und Natronsalze von einander trennen lassen. Durch die Natronschmelze liefern diese Säuren zwei Dioxynaphtoësäuren und zwar entsteht diejenige aus der leicht löslichen bei 280°, die aus der schwer löslichen schon bei 180°. Durch Sulfuriren werden sie für Farbstoffe verwendbar. *Ldt.*

Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Salze[2]). D. R.-P. Nr. 67000. — Die β-Oxynaphtoësäure wird mit 24 proc. rauchender Schwefelsäure bei 125 bis 150° zu β-Oxynaphtoëdisulfosäure sulfurirt. Beim Schmelzen der letzteren bei 210 bis 240° mit Aetznatron entsteht quantitativ die Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich, desgleichen ihre Alkalisalze und das Baryumsalz; das saure Natronsalz ist schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren hellgrün und geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. *Ldt.*

C. Graebe und F. Bossel[3]) berichteten über die *Oxydation der Naphtalsäure.* Sie fanden, dafs die Naphtalsäure, welche beim Kochen mit Kaliumbichromat und Eisessig nicht angegriffen, durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure nur langsam oxydirt wird, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat leicht in *Phenylglyoxyldicarbonsäure* übergeführt wird. Nebenbei entsteht noch unter Austritt von 1 Mol. Kohlensäure *o-Phenylglyoxylcarbonsäure*, $C_6H_4(-COOH, -CO-COOH)$. Die *Phenylglyoxyldicarbonsäure*, $C_6H_3(-COOH, -CO-COOH, -COOH)$, löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schmilzt unter Zersetzung und Gelb-

[1]) Ber. 26, Ref. 520. — [2]) Daselbst, Ref. 419. — [3]) Daselbst, S. 1797.

färbung bei 238° (corr.), wird durch Phenylhydrazin in ein Hydrazin übergeführt, durch Jodwasserstoff und Phosphor zu der in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter löslichen und ohne Zersetzung bei 235° schmelzenden *1.2.6-Toluoldicarbonsäure*, $C_6H_3(\underset{[6]}{-COOH}, \underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-COOH})$, reducirt und durch Kaliumpermanganat in *Hemimellithsäure*, $C_6H_3(COOH)_3$, übergeführt. Beim Erhitzen auf 240 bis 260° zersetzt sich die Phenylglyoxyldicarbonsäure unter Bildung von Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Hemimellithsäure, Benzaldehyddicarbonsäure und einer Verbindung von der empirischen Formel $C_9H_4O_4$. Die *Benzaldehyddicarbonsäure*, $C_6H_3(-COOH, COH, -COOH)$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 175 bis 178° schmelzende Krystalle, giebt mit schwefligsaurem Rosanilin, ebenso wie Phtalaldehydsäure eine violette Lösung, und bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Die Verbindung $C_9H_4O_4$ ist als ein *Dilacton der Benzaldehyddicarbonsäure*, $C_6H_3(-CO-O, -CH, -CO-O)$, aufzufassen; sie stellt eine gelblich gefärbte, bei 340° noch nicht schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindung dar und giebt mit Phenylhydrazin und Alkohol dasselbe Hydrazon wie die Benzaldehyddicarbonsäure. Schliefslich bemerkten die Verfasser noch, dafs bei der Oxydation von Nitronaphtalsäure mit Kaliumpermanganat *1,3,2,6-Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure*, $C_6H_2(-COOH, -CO-COOH, -COOH, -NO_2)$, entsteht. *Wt.*

G. F. Jaubert. Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate[1]). — Die Naphtalsäure giebt beim Erhitzen auf 180° Naphtalanhydrid:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O.$$

Zum Vergleich der Naphtalsäure mit der Phtalsäure wurde Naphtalsäure durch Oxydation von Acenaphten mit Kaliumdichromat in Eisessig dargestellt und in das Anhydrid verwandelt. Dasselbe schmilzt bei 274°, ist in Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, wenig löslich in heifsem Alkohol, aus dem es in weifsen Nadeln krystallisirt. Die Naphtalsäure und ihr Anhydrid sind sehr beständig. Mit Ammoniak entsteht das *Imid*, $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH$, das den Imidwasserstoff durch

---

[1]) Arch. ph. nat. 29, 141—161; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 572.

Kalium oder Natrium und Alkylreste ersetzen läfst. Mit Hydroxylamin entsteht das *Naphtaloxim*, $C_{10}H_6(CO)_2NOH$, das den Hydroxylwasserstoff durch Metalle vertreten läfst und rothe, braune oder gelbe Salze bildet. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Naphtalphenylhydrazon*, $C_{10}H_6(CO)_2NNHC_6H_5$, das den Wasserstoff der Hydrazingruppe durch die Acetyl-, Benzoyl- oder Nitrosogruppe ersetzen läfst. Das Hydrazon geht bei der Reduction mit Zink oder Zinn und Salzsäure in das Hydrazon des Oxynaphtalids über. *Hz.*

G. Gysae[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte *Derivate des Diphenylmaleïnsäureanhydrids. Aethyldiphenylmaleïnimid*, $C_{16}H_{10}O_2=NC_2H_5$, durch Erhitzen des Diphenylmaleïnsäureanhydrids mit einer wässerig alkoholischen Aethylaminlösung im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 108° schmelzenden Nadeln. Das analog erhaltene *Methyldiphenylmaleïnimid*, $C_{16}H_{10}O_2=NCH_3$, bildet hellgelbe, bei 158° schmelzende Nadeln. Das *Diphenylmaleïn-p-bromanil*, $C_{16}H_{10}O_2-NC_6H_4Br$, stellt prachtvolle, braungelbe, bei 133° schmelzende, mefsbare Krystalle dar. Das entsprechende o-Nitroderivat aus o-Nitranilin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zu erhalten, gelang nicht. *p-Tolyldiphenylmaleïnimid*, $C_{16}H_{10}O_2=NC_7H_7$, wird in schön ausgebildeten, braunen, bei 192° schmelzenden Krystallen gewonnen. *β-Naphtyldiphenylmaleïnimid*, $C_{16}H_{10}O_2=NC_{10}H_7$, durch dreistündiges Erhitzen von Diphenylmaleïnsäureanhydrid (1 g) mit Naphtylamin ($2^1/_2$ g) und Alkohol (20 ccm) auf 180° dargestellt, bildet einen gelblich grauen, krystallinischen, bei 192° schmelzenden Körper. *Aethylen-di-diphenylmaleïnimid*, $(C_{16}H_{10}O_2=N)_2C_2H_4$, wird beim Erhitzen von Diphenylmaleïnsäureanhydrid (1 g) mit Aethylendiamin ($^1/_2$ g) und Alkohol (20 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° in feinen, kleinen, hellgelben, bei 270° noch nicht schmelzenden, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslichen Blättchen erhalten. Das analog aus Diphenylmaleïnsäureanhydrid und m-Phenylendiamin gewonnene *m-Phenylen-di-diphenylmaleïnimid*, $(C_{16}H_{10}O_2=N)_2C_6H_4$, stellt ein undeutlich krystallinisches, gelbes, bei 236° schmelzendes, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sehr schwer lösliches Pulver dar. Beim Erhitzen von Diphenylmaleïnsäureanhydrid (1 g) mit Piperidin ($2^1/_2$ g) und Alkohol (10 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° wurde ein Product in weifsen, rosettenförmigen, bei 185 bis 186° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform

[1]) Ber. 26, 2478.

äufserst leicht löslichen Krystallen erhalten, welches durch Salzsäure und Natronlauge in Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Piperidin gespalten wird und *piperodiphenylmaleïnsaures Piperidin*, $C_5H_{10}NCOC_{14}H_{10}COOH . NHC_5H_{10}$, zu sein scheint. Bei der schon von Gabriel und Cohn[1]) untersuchten Einwirkung von Chinaldin auf Diphenylmaleïnsäureanhydrid erhielt Verfasser einen Körper von der Formel $C_{26}H_{17}NO_2$ in schön gelben, gut ausgebildeten, bei 153° schmelzenden Nadeln, welcher aber keine färbende Eigenschaften besafs und dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Endlich wurde noch durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von Diphenylmaleïnsäureanhydrid (10 g) mit m-Tolylessigsäure (10 g) und wasserfreiem Natriumacetat auf 250° *m-Xylaldiphenylmaleïd*, $C_{24}H_{18}O_2$, in braunen, harten, radialfaserigen, bei 134° schmelzenden, in Chloroform und heifsem Eisessig leicht, in Benzol, Alkohol und Essigäther weniger leicht, in Aether schwer löslichen, beim Pulvern ein intensiv gelbes Pulver liefernden Krystallen erhalten. Dasselbe (5 g) verwandelt sich beim vierstündigen Erhitzen mit 20 ccm 10 proc. alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf 100° in *m-Xylaldiphenylmaleïmidin*, $C_{24}H_{19}NO$, welches in langen, hellgelben, bei 224 bis 225° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch mit Aethylamin verbindet sich das Maleïd zu einem schwach gelblich gefärbten, leicht lösliche feine Nadeln darstellenden Körper. *m-Nitroxylaldiphenylmaleïd*, $C_{24}H_{17}NO_4$, wird durch Behandeln des Maleïds, in Benzol suspendirt, mit salpetriger Säure in prachtvoll ausgebildeten, grünen, harten, an den Rändern gezackten und zu Rosetten angeordneten, bei 165° schmelzenden Krystallen gewonnen, welche beim Erhitzen im Reagensrohr verpuffen. Aus dem m-Xylaldiphenylmaleïmidin ein Nitroproduct zu erhalten, gelang nicht. — Im Anschlufs hieran untersuchte Verfasser noch die Condensation von Isatin mit Phenylessigsäure und erhielt durch halbstündiges Erhitzen von Isatin (5 g) mit Phenylessigsäure (10 g) im Ueberschufs und wasserfreiem Natriumacetat (0,5 g) auf 200 bis 220° einen von ihm *Isaphensäure* benannten Körper, welchem wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4[-\overline{C=C(C_6H_5)COOH,-N=C}OH]$ zukommen dürfte. Die Isaphensäure krystallisirt in weifsen, bei 294 bis 296° schmelzenden, in heifsem Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform nur spurenweise löslichen Blättchen. Sie löst sich auch in Ammoniak, verdünnter Natronlauge und Sodalösung, giebt ein gut krystallisirendes

[1]) JB. f. 1891, S. 1937; Ber. 24, 3230.

Ammonium-, Blei- und Silbersalz, dagegen keine Baryum-, Calcium- und Kupferverbindung. Beim Behandeln in Eisessiglösung mit Brom geht sie in ein harte, kleine, bei 310° noch nicht schmelzende Krystalle darstellendes Monobromsubstitutionsproduct, $C_{16}H_{10}NO_3Br$, über. Ein analoges Monochlorsubstitutionsproduct, $C_{16}H_{10}NO_3Cl$, erhält man beim Erwärmen von Isaphensäure (1 g) mit Phosphortrichlorid (5 ccm) und Phosphorpentachlorid (1,5 g) in kleinen, weifsen, bei 220° schmelzenden Blättchen. Durch Natriumamalgam wird die Isaphensäure in alkalischer Lösung zu *Hydroisaphensäure*, $C_6H_4[-CHCH(C_6H_5)COOH, -N=COH]$, reducirt, welche weifse, kleine, bei 202° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen darstellt. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{12}NO_3Ag$, bildet weifse Flocken. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre auf 180° die Isaphensäure zu spalten, gelang nicht. Hiernach hat also das Isatin ebenso wie die Anhydride zweibasischer Säuren die Fähigkeit, sich mit phenylirter Essigsäure zu condensiren. Dagegen gelang es nicht, das Isatin mit Essigsäureanhydrid zu condensiren. *Wt.*

C. Liebermann und H. Sachse[1]) haben die Untersuchung des Ersteren[2]) über die *Truxillsäuren* fortgesetzt. *β-Truxillfluoresceïn(hydrat)*, $C_{16}H_{14}\{-O-O, -C[C_6H_3(OH)_2]_2\}$, wurde durch Erhitzen von *β*-Truxillsäureanhydrid mit dem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Resorcin auf 240°, Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser, Behandeln des Rückstandes mit Barytwasser und Zersetzen des so gewonnenen sehr leicht löslichen Baryumsalzes mit Salzsäure als amorphes, braunrothes Pulver erhalten, welches in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Benzol und Wasser nicht löslich, sich in allen alkalischen Flüssigkeiten mit schön grüner Fluorescenz löst. Die Lösung in Alkohol reagirt schwach sauer. *β-Truxillsäureanil*, $C_{16}H_{14}(-CO-, -CO-)-NC_6H_5$, durch Kochen von *β*-Truxillsäureanhydrid mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin dargestellt, krystallisirt in feinen, farblosen, bei 180° schmelzenden, in Alkohol schwer, in verdünntem, wässerigem Alkali nicht löslichen Nadeln und wird beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte und Fällen mit Salzsäure in *β-Truxillanilsäure*, $C_{16}H_{14}(-CONHC_6H_5, -COOH)$, übergeführt, die weifse, krystallinische, bei 197° schmelzende Flocken darstellt. Das durch Erwärmen einer concentrirten

[1]) Ber. 26, 834. — [2]) JB. f. 1890, S. 1884 ff.

Lösung von β-Truxillsäure (1 Thl.) in Eisessig mit Phenylhydrazin ($^1/_2$ Thl.) gewonnene *β-Truxillsäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}(-CO-, -Co-)NNHC_6H_5$ oder $C_{16}H_{14}(-CONH, -CONC_6H_5)$, bildet wasserklare, bei 218° schmelzende Krystalle. Der früher [1]) als Flüssigkeit beschriebene *β-Truxillsäure-Aethyläther* schmilzt in Wirklichkeit bei 47°. *γ-Truxillanilsäure*, $C_{16}H_{14}(-CONHC_6H_5, -COOH)$, wird beim Kochen von γ-Truxillsäureanhydrid mit Anilin in schönen, bei 220° schmelzenden Nadeln erhalten. Das *Baryumsalz* bildet in Wasser mäfsig lösliche Nadeln. Endlich wurde aus der rohen γ-Truxillanilidsäure noch eine geringe Menge einer in Soda unlöslichen Verbindung abgeschieden, welche als das in schönen, bei 255° schmelzenden Nadeln krystallisirende *γ-Truxillsäureanilid*, $C_{16}H_{14}(CONHC_6H_5)_2$, erkannt wurde. *Wt.*

Santonin.

J. Klein. Ueber Santoninoxim und Santoninoximsäuren [2]). — Nachdem Klein das *Santonin* als das Lacton einer Oxy-α-ketonsäure bezeichnet hat, soll eine der Beweisführungen näher erörtert werden, dafs die die Ketonnatur des Santonins bedingende Carboxylgruppe in der Seitenkette steht. Die Reduction des Santonins zu Dioxysantogenensäure, zu Oxysantogenensäure und zu α-Santogendilacton, sowie die Beständigkeit des Oxims und Hydrazons zeigen, dafs die Ketongruppe sich in den Lactonring beeinflussender Stellung befinden mufs, der Procefs der alkalischen Oximirung läfst keine andere Deutung zu, als dafs jene Ketongruppe dem Lactonring, also der Seitenkette, angehört. Unmittelbar läfst sich das Santoninoxim leicht nach dem Verfahren von Gucci [3]) erhalten, mittelbar entsteht es bei der alkalischen Oximirung. Beide Oxime erscheinen identisch bis auf geringe Unterschiede im Schmelzpunkte, die vielleicht von Verunreinigungen herrühren. Die bei der alkalischen Oximirung gewonnene Flüssigkeit wird mit Salzsäure und Eisenchlorid violettroth, wie die Lösungen der Synoximsäuren. Die die Eisenreaction gebende Säure ist das einzige Oximirungsproduct, das ist nur unter der Annahme zu erklären, dafs sie wirklich eine Synoximsäure, und das bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der

---

[1]) JB. f. 1888, S. 2253. — [2]) Ber. 26, 411—414. — [3]) Gazz. chim. ital. 19, 367.

Seitenkette. Das Santoninoxim ist zufolge seiner Bildung und seines Verhaltens ein normales Oxim. *Ld.*

J. Klein. Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonin[1]). — Pawlewski[2]) hatte dem aus Santonin und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorid die Formel $C_{15}H_{16}OCl_2$ gegeben; genaue Analysen haben jedoch gezeigt, dafs dasselbe nach der Formel $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ zusammengesetzt ist. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorid entsteht ein Hydrazon. *Ld.*

J. Klein. Ueber das Santonin[3]). III. — Im Anschlufs an die früheren Untersuchungen[4]) über das *Santonin* wird zuerst daran erinnert, dafs bei der Reduction des Santonins mit Zinkstaub und Essigsäure *α-Santigendilacton* resultirte, während Grassi-Cristaldi bei dieser Reduction *Santonon* bezw. *Isosantonon* erhalten hat. Bei Wiederholung des Versuches von Grassi-Cristaldi wurde α-Santigendilacton erhalten. — Pawlewski[5]) erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin je nach der Menge des ersteren die Chloride $C_{15}H_{17}ClO_2$ und $C_{18}H_{16}Cl_2O$. Klein hat nun constatirt, dafs das bei diesem Processe entstehende Chlorid die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ hat; es wird *Trichlorsubdihydrosantogenenlacton* genannt. Von den drei Chloratomen scheinen zwei in der Seitenkette, eines im Kern zu stehen. Das Phosphorpentachlorid hat substituirend und chlorirend gewirkt; der Mechanismus dieser Reaction wird nur verständlich, wenn man das Santonin als δ-Lacton betrachtet. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Santonin entsteht *Santoninhydrazon*, $C_{15}H_{18}(N_2HC_6H_5)O_2$, welches gegen Alkalilauge beständig ist und mit Schwefelsäure und Bichromat eine blauviolette Färbung giebt, wie die Hydrazonbrenztraubensäure. Die Producte der Oximirung des Santonins betrachtet Klein als wichtiges Kriterium des Mangels der Stichhaltigkeit der von Cannizzaro, sowie Gucci und Grassi-Cristaldi aufgestellten Constitutionsformeln. Denn eine Betrachtung jener Formeln führt unmittelbar zu einem Vergleich mit dem Campher und dem Carvol, aber nichts von Analogie läfst sich aus den Untersuchungen der letzteren ermitteln, so dafs diese Untersuchungen eher den indirecten Nachweis führen, dafs die Carboxylgruppe des Santonins nicht dort stehen kann, wohin sie geschrieben wird. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkoholische Santoninlösung

[1]) Ber. **26**, 982—983. — [2]) Ber. **18**, 2901. — [3]) Arch. Pharm. **231**, 213—234. — [4]) Daselbst **230**, 508; JB. f. 1892, S. 2442. — [5]) Ber. **18**, 2900.

entsteht das *Santoninoxim*, $C_{15}H_{18}(NOH)_2 + H_2O$, bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Santoninlösung entsteht nicht direct Oxim, denn die Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchlorid violettrothe Färbung, wie sie die Synoximsäuren zeigen. Das Oximirungsproduct ist also in diesem Falle eine Synoximsäure und diese Annahme bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette. Für Santoninoximsäure und Santoninoxim ergeben sich die folgenden Formeln:

$$C_{12}H_{16}OH.CH_2.\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}.COOH \qquad C_{12}H_{16}CH_2.\overset{\overset{HON}{\|}}{C}.CO \text{ (mit } C_{12}H_{16} \text{ über } O \text{ an } CO \text{ gebunden)}$$

Das Santoninoxim läfst sich leicht acetyliren und benzoyliren. Aus der Reducirbarkeit des Santonins, aus den Eigenschaften des Hydrazons und des Oxims, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin und aus der alkalischen Oximirung ergiebt sich, dafs die Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette steht. Dafür hat man nur darin die Erklärung, dafs das Santonin das Lacton einer Oxy-α-ketonsäure ist und dafs es wahrscheinlich zu den α-Lactonen gehört. Demnach wird für das Santonin die Formel aufgestellt:

$$C_{12}H_{16}.CH_2.CO.CO \text{ (mit } C_{12}H_{16} \text{ über } O \text{ an } CO \text{ gebunden)}$$

Das *Photosantonin*, die *Photosantonsäure*, die *Isophotosantonsäure*, das *Isophotosantonlacton* und das *Acetylisophotosantonlacton* dürften Additionsproducte an das Santonin bezw. an die Santoninsäure sein. Die zweibasische Natur der Photosantonsäure, sowie die Bildung der Pyrophotosantonsäure lassen sich in befriedigender Weise mit der obigen Santoninformel vereinigen; endlich läfst sich das nahezu entgegengesetzte Rotationsvermögen der Photosantonsäure und Isophotosantonsäure am besten unter der Annahme einer geometrischen Isomerie beider Säuren erklären, am wenigsten durch Structurverschiedenheit. Zum Schlufs werden die Deductionen von Cannizzaro, Gucci und Grassi-Cristaldi zusammengefafst und denselben die durch die Thatsachen gegebenen Widersprüche entgegengestellt. *Ld.*

S. Cannizzaro. Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins[1]). — Cannizzaro wendet sich

[1]) Ber. **26**, 786—788.

gegen Klein's Ausführungen und behauptet, dafs die am besten allen bisher studirten Umwandlungen des Santonins Rechnung tragende Formel die ist, nach der dasselbe als ein Abkömmling des *Hexahydronaphtalins* oder besser eines *Isopropyldimethylhexahydronaphtalins* zu betrachten ist. Der hypothetische Kohlenwasserstoff, auf den Klein das Santonin bezieht, unterscheidet sich von der anderen Formel dadurch, dafs er zwei Wasserstoffatome mehr im Naphtalinkern und zwei weniger in der Seitenkette annimmt. Cannizzaro fordert Klein auf, zu versuchen, mit einer achtfach hydrirten Formel die stufenweisen Umwandlungen zu erklären, die von Gucci und Grassi-Cristaldi beschrieben wurden, aufserdem möge er versuchen, mit der Ketongruppe in der Seitenkette die Bildung der Dimethylphtalidcarbonsäure und der daraus erhaltenen Isophtalsäure zu erklären; endlich möge er versuchen, die Constitution der santonigen Säure und ihre glatte Spaltung in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure zu erklären. *Ld.*

J. Klein. Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins [1]). — Klein unterzieht die Aeufserung Cannizzaro's einer Kritik. Es sei eine irrige Auffassung, dafs er das Santonin auf den citirten Kohlenwasserstoff bezogen habe. Was er über die Photosantonsäure und die santonige Säure denke, sei theilweise in den drei Abhandlungen über das Santonin ausgesprochen. Die Annahme, dafs das Santonin das Lacton einer Oxy-α-ketonsäure sei, ist eine Schlufsfolgerung, zu welcher auf Grund der Bildung des Trichlorsubdihydrosantogenenlactons noch die Wahrscheinlichkeit kommt, dafs das Santonin zu den δ-Lactonen gehört. Die zuletzt von Cannizzaro gegebene Santoninformel sei neu; eine Diagonalbindung finde sich weder in der alten Formel Cannizzaro's, noch in der Formel von Gucci uud Grassi-Cristaldi. Diagonalbindung im Santonin sei vorher nur allein von Klein angenommen worden. — Klein hält es für das beste, wenn die italienischen Forscher und er ruhig auf dem betretenen Gebiete weiter arbeiten, entweder wird er oder es werden sie das Feld räumen müssen. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Azione dell' acido cloridrico sui Santononi. Acido bis-diidrosantinico [2]). — Hyposantonin und Isohyposantonin gehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in Dihydrosantoninsäure über, auch die beiden *Santonone* geben bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nur ein und dasselbe Pro-

[1]) Ber. 26, 1069—1071. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 58—65.

duct, nämlich die *Bisdihydrosantinsäure*, $C_{30}H_{34}O_4$; dieselbe ist rechtsdrehend. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della Santonina[1]). — Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wird für die *Hyposantoninsäure* und *Santonsäure* die fumaroide, für die *Isohyposantoninsäure* und die *Isosantoninsäure* die *maleïnoide* Structur angenommen. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un isomero della Santonina[2]). — Wird Santonin in sehr concentrirter Salzsäure gelöst und bleibt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefäfsen stehen, so scheidet sich eine krystallisirte Substanz ab, die ein *Isomeres* des *Santonins* ist. *Ld.*

Americo Andreocci. Sulla riduzione della Santonina[3]). — *Santonin* wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei Gegenwart von Zinn in der Kälte zu *santoniger Säure* reducirt; beim Erwärmen entsteht nebenbei eine ölige Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}$ oder $C_{15}H_{24}$. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un isomero dello Santonina ed un nuovo isomero dell' acido santonoso[4]). — Das bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf *Santonin* entstehende *Isomere* des *Santonins* ist durch Umwandlung der Gruppe $CH_2.CO$ in $CH:COH$ entstanden. Die neue Substanz ist demnach das Lacton der *Dimethyloxytetrahydrooxynaphtylpropionsäure*, es wird für dieselbe der Name *Desmotroposantonin* und für die entsprechende Säure der Name *Desmotroposantoninsäure* vorgeschlagen. — Nascirender Wasserstoff erzeugt aus dem Desmotroposantonin die *desmotroposantonige Säure* von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$, welche ein Isomeres der *santonigen Säure* ist; beim Schmelzen mit Kali liefert sie Propionsäure und Dimethylnaphtol. *Ld.*

Americo Andreocci. Sull' acido Disantonoso[5]). — Durch Oxydation der santonigen Säure mit Eisenchlorid entsteht *disantonige Säure*, $C_{30}H_{38}O_6$; dabei treten aus 2 Mol. santoniger Säure zwei Wasserstoffatome aus. Der Dimethyl- und Diäthyläther wurden als krystallisirte Verbindungen erhalten. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid lieferten ein Acetyl- resp. Benzoylderivat, damit ist die Säure als Oxysäure charakterisirt. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un' altro isomero della Santonina e sopra un' altro nuovo isomero dell' acido Santonoso[6]). — Durch

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 65—69. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 328—329. — [3]) Daselbst 2, I, 376. — [4]) Daselbst [5] 2, I, 494—497; Ber. 26, 1373—1376. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 538-539. — [6]) Daselbst 2, II, 175—183.

Einwirkung von Aetzkali auf *Desmotroposantonin* bei 210° entsteht ein Isomeres des *Santonins*, für welches der Name *Isodesmotroposantonin* vorgeschlagen wird; dasselbe hat ein etwas gröfseres specifisches Drehungsvermögen als das Desmotroposantonin, auch das Acetylderivat des neuen Isomeren hat ein gröfseres Drehungsvermögen als das Acetyldesmotroposantonin. Das Isodesmotroposantonin giebt, mit Barytwasser behandelt, das Baryumsalz der *Isodesmotroposantoninsäure*, aus dem die ziemlich beständige Säure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure geht das Isodesmotroposantonin in die *isodesmotroposantonige Säure* über, deren specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -74^\circ 30'$ ist, während das der santonigen Säure $[\alpha]_D = +74^\circ 56'$ gefunden wurde; diese beiden Säuren verbinden sich mit einander zu der inactiven *isosantonigen Säure*; analog verhalten sich die Aethylester dieser Säuren. Die isodesmotroposantonige Säure und die santonige Säure haben eine Constitution, die jener der desmotroposantonigen Säure sehr ähnlich ist, alle drei Verbindungen werden beim Schmelzen mit Aetzkali gespalten in Wasserstoff, Dimethylnaphtol und Propionsäure, sie können daher als Oxydimethyltetrahydronaphtylpropionsäuren bezeichnet werden. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra alcuni derivati metilati del' acido Desmotropo-Santonose [1]). — Es wurden dargestellt: der *Methylester* der *desmotroposantonigen Säure*, das *methyldesmotroposantonigsaure Methyl* und die *methyldesmotroposantonige Säure. Ld.*

S. Cannizzari e P. Gucci. Sopra alcuni derivati dell' acido fotosantonico [2]). — Die schon von Villavecchia [3]) beobachtete Bildung der *Dehydrophotosantonsäure* bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *Photosantonsäure* wurde wieder aufgenommen und es wurde gefunden, dafs die von Villavecchia dargestellte Säure ein Gemenge einer inactiven und einer activen, rechtsdrehenden Säure ist. Diese beiden Säuren gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in eine inactive zweibasische Säure von porcellanartigem Aussehen über, welche eine dritte Modification der Dehydrophotosantonsäure zu sein scheint. Alle drei Säuren geben beim Erhitzen mit Baryt einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{20}$. Dieser, sowie die drei Säuren liefern bei der Oxydation mit Chromsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$, welche durch Jodwasserstoff in

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 2, II, 200—202. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 286—294. — [3]) JB. f. 1885, S. 1735.



eine weifse, bei 236° schmelzende Substanz übergeführt wird, die durch Oxydation in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Die Säure $C_{11}H_{10}O_4$ spaltet sich beim Erhitzen mit Aetzkali oder Aetznatron in Aceton und Isophtalsäure und ist daher als *Dimethylphtalidcarbonsäure* anzusehen. Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen die aus den Arbeiten von Cannizzaro, Gucci und Grassi abgeleitete Santoninformel. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici [1]). — In einer vorläufigen Mittheilung wird berichtet, dafs bei der Oxydation der beiden *Santononsäuren Diparadimethylphtalsäure* erhalten wurde. *Ld.*

L. Francesconi. Acido santonico e suoi derivati [2]). — Die Untersuchungen über das Oxydationsproduct der *Santonsäure* [3]) wurden fortgesetzt. Dieses am besten durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Santonsäure in der Kälte dargestellte Product ist eine vierbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_8$, welche bei 176° schmilzt, 1 Mol. Wasser abgiebt und ein bei 193° schmelzendes Monoanhydrid, dagegen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein bei 151° schmelzendes Bianhydrid liefert; diese beiden Anhydride gehen unter Wasseraufnahme in eine Säure über, welche mit der ursprünglichen nicht identisch, sondern isomer ist. Wird die ursprüngliche Säure in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht ein bei 134° schmelzendes Anhydrid, das bei Wasseraufnahme in die ursprüngliche (α-)Säure übergeht. Dieses Anhydrid geht beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt in das bei 150° schmelzende über. Löst man die α-Säure in rauchender Salzsäure und erhitzt auf 180°, so wandelt sie sich in die isomere (β-)Säure um. Von beiden isomeren Säuren wurden die Tetramethyläther bereitet. Das specifische Drehungsvermögen der α-Säure ist $(\alpha)_D = + 28,26°$, das ihres Methyläthers $+ 56,02°$, das der β-Säure $= + 29,16°$, ihr Methyläther ist inactiv. Weder die freien Säuren, noch ihre Methyläther reagiren mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. — Aus der α-Säure entsteht durch Einwirkung von Jod bei 200 bis 210° eine zweibasische, rechtsdrehende Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_8$. — Durch Erhitzen mit überschüssigem Aetznatron wird die α-Säure zerlegt, die dabei entstehenden Producte sind je nach der Temperatur verschieden; bei 280 bis 300° findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt: $C_{13}H_{18}O_8 + 2H_2O$

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 306—308. — [2]) Daselbst, S. 457—486. — [3]) Vgl. JB. f. 1892, S. 2440.

$= H_2 + CO_2 + C_2H_4O_2 + C_{10}H_{16}O_6$. Die Verbindung $C_{10}H_{16}O_6$ ist eine inactive dreibasische Säure, welche beim Erhitzen mit Aetznatron auf 380 bis 400° weiter zerlegt wird; dabei entsteht Kohlendioxyd, Wasser, eine neutrale Verbindung von öliger Consistenz, $C_8H_{14}O$, und eine Fettsäure, von der noch nicht festgestellt werden konnte, ob ihr die Formel $C_7H_{14}O_2$ oder $C_6H_{12}O_2$ zukommt. Die ölige Verbindung liefert beim Erhitzen mit Jod und rothem Phosphor einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{16}, welcher bei längerer Einwirkung von Brom dieses unter Entwickelung von Bromwasserstoff aufnimmt. *Ld.*

A. Andreocci. Sopra due nuovi isomeri della Santonina e due nuovi isomeri dell' acido santonoso[1]). — Andreocci hat zwei neue Isomere des *Santonins* und zwei neue Isomere der *santonigen Säure* dargestellt, von den letzteren dreht eine rechts, die andere links und zwar ist ihr Drehungsvermögen gleich grofs; aus der Mischung beider resultirt die schon von Cannizzaro und Carnelutti dargestellte inactive Säure. Wird Santonin in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so entsteht ein Isomeres des Santonins, das *Desmotroposantonin*, welches allmählich auskrystallisirt; dasselbe schmilzt bei 260°, sein Drehungsvermögen ist bei 18° $[\alpha]_D = + 108° 29'$. Das Desmotroposantonin steht zum Santonin in dem Verhältnifs, wie das Carvacrol zum Carvol. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde das *Acetyldesmotroposantonin* erhalten, welches rechts dreht. Durch Auflösen des Desmotroposantonins in Barytwasser wurde das desmotroposantoninsaure Baryum und durch Zerlegen dieses Salzes die *Desmotroposantoninsäure* dargestellt, die leicht in ihr Lacton übergeht. Durch die Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Desmotroposantonin entsteht die *desmotroposantonige Säure*. Dieselbe krystallisirt, schmilzt bei 175° und dreht links, ihr specifisches Drehungsvermögen wurde bei 18° gefunden $[\alpha]_D = - 53° 19'$. Diese Säure liefert, wie die Oxybenzoësäure, drei verschiedene Methylverbindungen; beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in Propionsäure und Dimethylnaphtol. Wird Desmotroposantonin bei 210° mit Aetzkali behandelt, so entsteht das Kaliumsalz einer isomeren Desmotroposantoninsäure, aus welchem durch Zerlegen mit einer Säure das correspondirende Lacton, nämlich das *Isodesmotroposantonin*, abgeschieden wird; dasselbe schmilzt bei 187 bis 188° und dreht

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 468—493.

rechts, sein specifisches Drehungsvermögen wurde bei 18° gefunden: $[\alpha]_D = + 110^\circ 18'$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein Acetylderivat und durch Einwirkung von Barytwasser das Baryumsalz der *Isodesmotroposantoninsäure* dargestellt. — Nascirender Wasserstoff verwandelt das Isodesmotroposantonin in *isodesmotroposantonige Säure*, diese schmilzt bei 176 bis 177°, ihr Drehungsvermögen bei 28° $[\alpha]_D = - 74^\circ 30'$. Das Drehungsvermögen der durch Reduction des Santonins mit Zinnchlorür erhaltenen santonigen Säure wurde bei 18° $[\alpha]_D = + 74^\circ 56'$ gefunden. Eine alkoholische Lösung gleicher Mengen der beiden Säuren erwies sich inactiv. Durch Verdampfen dieser Lösung wurden Krystalle der schon von Cannizzaro und Carnelutti dargestellten inactiven *isosantonigen Säure* erhalten. Ein analoges Verhalten zeigen die Aethyläther der beiden Säuren. — Aus den Ergebnissen der Untersuchung werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Constitution der isodesmotroposantonigen Säure und der isosantonigen Säure ist sehr ähnlich jener der desmotroposantonigen Säure, sie können alle drei als *Oxydimethyltetrahydronaphtylpropionsäuren* bezeichnet werden. 2. Die inactive santonige Säure entsteht durch Vereinigung der beiden activen Formen, nämlich der linksdrehenden isodesmotroposantonigen Säure und der rechtsdrehenden santonigen Säure, man kann daher die drei Säuren bezeichnen: racemosantonige Säure, rechts- und linkssantonige Säure. 3. Von den vier desmotropen Santoninen, welche den vier santonigen Säuren entsprechen, sind dermalen nur zwei bekannt. *Ld.*

S. Cannizzaro. Ueber die Constitution der santonigen Säure[1]. — Es soll über die Resultate der Untersuchungen von A. Andreocci ein Ueberblick gegeben werden, weil sie die Constitution der santonigen und isosantonigen Säure weiter aufklären. Das Kaliumsalz der *Desmotroposantoninsäure* liefert, mit Kali auf 220° erhitzt, *Isodesmotroposantonin*. Dieses unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften vom *Desmotroposantonin*, beide haben jedoch dieselbe Structurformel, sie liefern zwei Acetylderivate, Desmotroposantoninsäure, Isodesmotroposantoninsäure, mit nascirendem Wasserstoff desmotroposantonige Säure und isodesmotroposantonige Säure. Diese beiden Säuren sind stereoisomer; sie sind die Laevo- und Dextro- und die inactive, die racemische santonige Säure. Analoges Verhalten zeigen die Aethyläther und die Methyläther dieser Säuren. — Alle diese

[1] Ber. 26, 2311—2312.

Resultate bestätigen die von Andreocci angegebenen Structurformeln der verschiedenen santonigen Säuren, des Santonins und seiner Isomeren; zweifelhaft bleibt noch die Stellung der Lactonbildung im Santonin. *Ld.*

J. Klein. Ueber das Santonin[1]). IV. Bei der trockenen Destillation des *Santonins* wurde aufser einer sehr geringen Menge eines pfefferminzartig riechenden Oeles und einem Gemenge niederer Fettsäuren ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{13}O)_2$ erhalten, der zu dem Naphtol $C_{12}H_{14}O$ in der Beziehung von Dinaphtol zu Naphtol zu stehen scheint. — Die santonige Säure giebt nach Cannizzaro und Carnelutti[2]) beim Erhitzen unter Wasserverlust das Anhydrid der isosantonigen Säure. Nach Cannizzaro[3]) wird die santonige Säure unter dem Einflufs der Wärme in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure gespalten. Beim Erhitzen der Oxysantogenensäure auf ungefähr 360° entsteht das Anhydrid derselben oder ein Isomeres. Dies ist eine Bestätigung dafür, dafs Klein durch Reduction des Santonins eine Säure der Formel $C_{15}H_{22}O_3$ statt der santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$ erhalten hat. Klein folgert daher, dafs auch Cannizzaro und Carnelutti bei der Reduction des Santonins *Oxysantogenensäure* erhalten haben und dafs der santonigen Säure die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ zukommt. Bei der Destillation der Oxysantogenensäure wird als Hauptproduct *Hydrodimethylnaphtol*, $C_{12}H_{14}O$, erhalten, die Zersetzung findet nicht so glatt statt, wie Cannizzaro angiebt, schon aus dem Grunde, weil der Zersetzung der Oxysantogenensäure die Anhydridbildung vorausgeht. Die von Cannizzaro für die santonige Säure aufgestellte Zersetzungsgleichung entspricht nach Klein's Ansicht nicht den Thatsachen. Die Destillation des *α-Santogendilactons* geht glatt nach der folgenden Gleichung vor sich: $(C_{15}H_{18}O_2)_2 = 2CO_2 + (C_{14}H_{19})_2$. Dafs hier kein Naphtol, sondern ein Kohlenwasserstoff entsteht, bei der Destillation des Santonins und der Oxysantogenensäure das Umgekehrte stattfindet, ist dadurch erklärlich, dafs die Hydroxylgruppe beider Naphtole an dem Kohlenstoffatom steht, an welchem die Seitenkette gestanden hat, mithin den Hydroxylgruppen der Santoninsäure und Oxysantogenensäure nicht entspricht. Darin liegt ein weiterer Beweis der Unrichtigkeit der von Cannizzaro für die santonige Säure gegebenen Zersetzungsgleichung. Nach einer Discussion

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 695—704; Ber. 26, 2506—2508. — [2]) Ber. 12, 1574. — [3]) Ber. 16, 2685.

der bisherigen Resultate giebt Klein dem α-Santogendilacton die Formel:

```
 ┌──────────O
 │          |
{C12  H18   CO
{C4
{C12  H18   CO
 │          |
 └──────────O
```

und dem Santonin:

```
        CH3
        |          H
        C          C
       /|\        /|\ 4
  H2C/  |  \CH/  5|  \CH──────────────O
     |  |   |     |   |               |
  H2C\  |  /CH\  6|  /CH.CH2.CO.CO
       \|/        \|/  3   2   1
        C          C
        |          H
        CH3
```

Klein sieht die Ursache der Verschiedenheit der von den italienischen Forschern und von ihm gegebenen Santoninformeln darin, dafs von den Ersteren überhaupt kein einziges Argument vorgebracht wurde, dafs die Ketongruppe des Santonins im Kern stehe. Dadurch ist es auch gekommen, dafs sie bis heute vier Santoninformeln aufgestellt und vertheidigt und drei davon wieder verlassen haben. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sul santonone[1]). — Gegenüber den Angaben von J. Klein[2]), welcher dem *Santonon* die Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ giebt, vertheidigt Grassi-Cristaldi die Formel $(C_{15}H_{17}O_2)_2$ ebenso wie seine Angaben über die physikalischen Eigenschaften und die Constitution des Santonons. *Ld.*

A. Andreocci. Sulla Santonina[3]). — Es wird gegenüber J. Klein[4]) der gegenwärtige Stand der Ansichten über die Constitution des *Santonins* auf Grund der Arbeiten von Cannizzaro, Gucci, Carnelutti, Grassi-Cristaldi und Andreocci besprochen. *Ld.*

A. Andreocci. Ueber das Santonin[5]). — Andreocci wendet sich gegen Klein und erinnert zunächst daran, dafs seine Arbeiten, sowie die von Cannizzaro, Carnelutti, Gucci und Grassi blofs die Constitution der verschiedenen santonigen Säuren und der zwei Desmotroposantonine nachweisen; indirect beweisen sie die relative Stellung des Ketoncarbonyls und des Propion-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 548—551. — [2]) Ber. 26, 2506. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 551—552. — [4]) Ber. 26, 2506. — [5]) Daselbst, S. 2985—2986.

säurerestes im Santonin und führen zu der Annahme, dafs der Anschlufs des Lactonringes zwischen dem Propionsäurerest und dem Naphtalinring stattfindet. Es läfst sich aber nicht feststellen, ob dieser Anschlufs mit einem in der α- oder β-Stellung des hydrirten Naphtalinkernes befindlichen Hydroxyl stattfindet.
Ld.

G. Grassi-Cristaldi. Ueber Santonon[1]. — Grassi-Cristaldi hält seine *Santonon*formel $(C_{15}H_{17}O_2)_2$ gegenüber Klein aufrecht und beruft sich darauf, dafs er das Santonon sorgfältig gereinigt und analysirt hat. Das Verhalten der Santonone und ihre Aehnlichkeit mit den Hyposantoninen führte zu der Annahme, dafs das Santonin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Pinaconcondensation erleidet. Dafs das Santonon keine lactidartige Beschaffenheit hat, wurde durch Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung bewiesen, die zum Methyläther einer dem Santonon isomeren Säure führt, über deren molekulare Gröfse kein Zweifel herrschen kann. Ueberdies wird die Vereinigung der beiden Moleküle durch zwei Kohlenstoffatome mit Ketonfunction dadurch bewiesen, dafs man bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes einer durch Oxydation des Santonins entstehenden Säure bald Dixylyl, bald Diphenyl erhält, je nachdem die oxydirende Einwirkung mehr oder weniger verlängert wurde. Die obigen Thatsachen allein bewiesen, dafs der Ketonsauerstoff des Santonins sich in dem dimethylirten Ringe des Naphtalinkernes befindet. *Ld.*

Phtaleïne und Fluoresceïne.

J. T. Hewitt. Citraconfluoresceïn. II[2]. — Zur Darstellung des Citraconfluoresceïns aus Citraconsäureanhydrid und Resorcin verwendet Verfasser als Condensationsmittel das Zinkchlorid, an Stelle der in einer früheren Mittheilung[3] angegebenen Schwefelsäure. Anschliefsend werden verschiedene Salze, Aether und Substitutionsproducte beschrieben. Das *Dinatriumsalz*, $C_{17}H_{10}O_5Na_2$, wurde durch Auflösen des Citraconfluoresceïns in 2 Mol. Soda und Eindampfen der Lösung in glänzenden, braunen Lamellen erhalten, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die verdünnte Lösung derselben zeigt eine brillante, grüne Fluorescenz. Das

[1] Ber. 26, 2988—2990. — [2] Chem. Soc. J. 63, 677. — [3] Daselbst 59, 301.

Dikaliumsalz wurde in ähnlicher Weise dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften. Der *Dimethyläther* entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung des Fluoresceïns in KHO und CH_3OH. Derselbe bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, das in Wasser, kalten verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich ist. Auf dieselbe Weise wurde der *Diäthyläther* dargestellt, der in seinen Eigenschaften dem Dimethyläther gleicht. Das *Diacetylderivat* bildet sich beim Kochen des Citraconfluoresceïns mit Acetylchlorid oder Anhydrid. Es ist ein nahezu farbloses, krystallinisches Pulver. Das *Dibenzoylderivat* entsteht nach der Baumann'schen Methode. Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Fluoresceïns in Eisessig entsteht *Tetrabromcitraconfluoresceïn*, für dessen Constitution Verfasser zwei Formeln angiebt. Die ammoniakalische Lösung des Tetrabromids giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge. Beim Erwärmen des Fluoresceïns mit verdünnter HNO_3, oder beim Eintragen desselben in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Eisessig entsteht ein *Dinitroderivat*. Es bildet ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das *Ammonsalz* desselben giebt mit einigen Metallsalzen Niederschläge. Beim Eintragen des Fluoresceïns in rauchende Salpetersäure ohne Kühlung bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich ein Tetranitroderivat ist. *K.*

Norman Collie. Das Fluoresceïn des Camphersäureanhydrids[1]). — Nach Marsh liefert Camphersäureanhydrid beim Erhitzen mit Resorcin und einem Condensationsmittel, wie H_2SO_4 oder $ZnCl_2$, kein Fluoresceïn. Verfasser zeigt indessen, unter welchen Bedingungen eine solche Verbindung erhalten werden kann, denn nach der vom Verfasser der Camphersäure beigelegten Structurformel[2]), der zu Folge die Säure dem Typus der Bernsteinsäuren angehört, mufs dieselbe ein Fluoresceïn bilden. Die Ursache, weshalb diese Verbindung relativ schwer darzustellen ist, liegt darin, dafs Camphersäureanhydrid sowohl durch concentrirte H_2SO_4 als auch durch $ZnCl_2$ sehr leicht zersetzt werden kann, noch ehe es mit Resorcin in Reaction getreten ist. Bezüglich der Bedingungen, die bei der Darstellung einzuhalten sind, mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Das Fluoresceïn der Camphersäure wurde als ein braunes, nicht krystallisirtes Pulver erhalten, dessen alkalische Lösung rosenroth ist und moosgrüne Fluorenscenz zeigt. Wenn es mit Brom und Essig-

[1]) Chem. Soc. J. 63, 961. — [2]) Ber. 25, 1108.

säure gekocht wird, so entsteht ein Eosin, das sich in Alkohol mit schön blaſsrother Farbe und gelber Fluorescenz löst. Während der Untersuchung beobachtete übrigens Verfasser, daſs Resorcin selbst beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ eine Verbindung giebt, dessen alkalische Lösung eine blaugrüne Fluorescenz zeigt, die indessen mit der gelbgrünen des echten Fluoresceïns nicht zu verwechseln ist. Im Anschluſs an diese Untersuchung prüfte Verfasser noch Isopropylglutarsäureanhydrid auf seine Fähigkeit, beim Erhitzen mit Resorcin und $ZnCl_2$ ein Fluoresceïn zu bilden. In der That fand diese Reaction statt, so daſs der Beweis, daſs, wenn das Anhydrid einer zweibasischen Säure mit Resorcin ein Fluoresceïn giebt, die Säure dem Bernsteinsäuretypus angehören muſs, wahrscheinlich nicht unrichtig ist. *K.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber neue Derivate des Phenolphtaleïns und des Fluoresceïns [1]). — Verfasser berichten über das *Diphenylbicarbamat* des Phenolphtaleïns und des Fluoresceïns, sowie über den *Dibenzyläther* des ersteren. Das *Diphenylbicarbamat des Phenolphtaleïns* wurde erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Phenolphtaleïn mit 2 Mol. Phenylisocyanat auf 130°. Die Verbindung bildet weiſse Nadeln, Schmelzp. 135°; sie zerfällt, wenn über diese Temperatur erhitzt, in ihre Componenten. Alkalien, nicht aber kochendes Wasser, zersetzen den Körper in Phenolphtaleïn und symmetrischen Diphenylharnstoff. Das *Diphenylbicarbamat* des *Fluoresceïns* wurde nach demselben Verfahren hergestellt und in Form gelber Körner erhalten, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinen und sich nur leidlich in Aceton lösen. Schmelzp. 195°. Beim Erhitzen zerfällt es in Fluoresceïn und Phenylcarbamid. Der *Dibenzyläther* des Phenolphtaleïns entsteht beim Erhitzen des Phtaleïns mit 2 Mol. alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat und 2 Mol. Benzylchlorid. Das Product bildet schöne, weiſse, perlmutterartige Blätter [2]). Schmelzp. 150°. Es wird beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung anscheinend verseift. Bei der Reduction des Aethers mit Zink und Salzsäure entsteht ein in Alkali unlöslicher Körper, der mit Bichromat und Essigsäure wieder in das Dibenzylphtaleïn zurückverwandelt werden kann. Mit Hydroxylamin reagirt der Dibenzyläther nicht; es spricht dies nicht zu Gunsten der von Bernthsen [3]) und Friedlaender [4]) für das Phenolphtaleïn angenommenen Chinonformel. *K.*

---

[1]) Compt. rend. **116**, 479. — [2]) Daselbst, S. 660. — [3]) Chemikerzeit. **16**, 1956. — [4]) Ber. **26**, 172.

P. Friedlaender. Ueber eine Reaction des Phenolphtaleïns[1]. — Die Bildung der Salze des Phenolphtaleïns geht nach Ansicht des Verfassers durch Sprengung des Lactonringes und Wasserabspaltung vor sich, so dafs also in der alkalischen Lösung des Phtaleïns eine Phenolbenzeïncarbonsäure anzunehmen wäre:

$$C\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_4ONa \\ =C_6H_4=O \\ C_6H_4COONa \end{cases}$$

Phenolphtaleïn — Alkalische Lösung

Um hierfür einen experimentellen Beweis zu erbringen, prüfte Verfasser das Verhalten des Phenolphtaleïns gegen Hydroxylamin und fand, dafs in der That sehr leicht in alkoholischer Lösung das *Oxim* des Phenolphtaleïns entsteht, dessen Constitution durch die Formel

$$C\begin{cases} C_6H_4OH \\ =C_6H_4=NOH \\ C_6H_4 . COOH \end{cases}$$

auszudrücken wäre. Nach vorläufigen Beobachtungen scheinen sich alle Phtaleïne, die in freiem Zustande ungefärbt sind und mit Alkalien intensiv gefärbte Lösungen geben, in gleicher Weise zu verhalten, mit Ausnahme des Fluoresceïns, das mit Hydroxylamin unter analogen Bedingungen nicht reagirt und das offenbar seine Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppirung seines Moleküls verdankt. Zur Darstellung des Phenolphtaleïnoxims versetzt man eine alkalische Lösung des Phtaleïns mit der molekularen Menge Hydroxylamin und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit verschwindet die rothe Färbung. Nun setzt man zweckmäfsig der heifsen Flüssigkeit Alkohol zu und säuert mit Essigsäure an. Das Oxim fällt dann als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird nach dem Absaugen mit heifsem Wasser und Alkohol gewaschen. Schmelzp. 212°. Die gebräuchlichen Solventien lösten von der Substanz fast nichts auf. Ammoniak, fixe und kohlensaure Alkalien, sowie Barytwasser nehmen das Oxim leicht auf, wobei sich durch die verschiedene Farbe der Lösung die Existenz von zwei Reihen von Salzen constatiren läfst. So ist die Lösung in wenig Natronlauge und kohlensaurem Natron rothgelb, in mehr Natronlauge dagegen hellgelb gefärbt. Durch Kohlensäure wird die hellgelbe alkalische Lösung zuerst rothgelb gefärbt und dann das Oxim gefällt. Durch Essigsäure wird das Oxim in der Kälte in gelben Flocken

---

[1]) Ber. 26, 172.

ausgeschieden, die sich aber nach kurzer Zeit in einen fast weifsen, krystallinischen Niederschlag verwandeln. Charakteristisch ist das Verhalten des Oxims gegen Mineralsäuren. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung das Oxim aus und löst es bei weiterem Zusatz wieder auf. Aus der hellgelb gefärbten, sauren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kryställchen aus, die das salzsaure Salz des Oxims darstellen. Mit Schwefelsäure liefert das Oxim ebenfalls eine Verbindung, die aber leichter löslich ist und schlechter krystallisirt. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht eine farblose, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, alkaliunlösliche *Acetylverbindung*, die durch Kochen mit Alkali nur theilweise verseift wird, dabei eine alkalilösliche, farblose Verbindung gebend, die sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe löst und beim Kochen mit Mineralsäuren Essigsäure abspaltet. Bei der Reduction des Oxims mit Zinkstaub wurde ein Product erhalten, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt, bei 256° schmilzt, in Natronlauge und starkem Ammoniak löslich, in Salzsäure unlöslich ist. Kochende verdünnte Schwefelsäure spaltet das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und Amidophenol. Das gleiche Resultat wird beim Erhitzen des Oxims mit Wasser oder verdünnter Säure im Rohr auf 120° erhalten. Die Zersetzung mit Natronlauge findet erst bei 250° statt und zwar bildet sich dabei Amidophenol, p-Oxybenzoësäure und Benzoësäure. *K.*

Paul Friedlaender und A. Stange. Ueber Phtaleïnoxime. II[1]). — Das kürzlich vom Verfasser bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung erhaltene *Phenolphtaleïnoxim* gab den Anlafs, für das genannte Phtaleïn in alkalischer Lösung eine chinoide Structur anzunehmen, womit auch gleichzeitig die rothe Färbung der alkalischen Lösung eine Erklärung findet. Zu derselben Annahme gelangte auch Bernthsen bei seiner Untersuchung über das Rhodamin. Die freie Base des letzteren ist farblos, während die Salze intensiv roth gefärbt sind. Die Constitution der Base ist demnach durch eine lactonartige Formel und die der Salze durch eine chinoide Formel auszudrücken. Beweisend hierfür ist der Umstand, dafs die Salze Säureäther zu bilden vermögen. Wie die Verfasser nun festgestellt haben, geht die Oximbildung bei solchen Phenolphtaleïnen, bei denen die Umwandlung in ein chinoides Salz beim Auflösen in Alkali durch einen charakteristischen Farben-

[1]) Ber. 26, 2258—2264.

umschlag erkannt wird, mit grofser Leichtigkeit vor sich. Diese Umwandlung der einen in die andere Form wird aber durch den Eintritt von substituirenden Gruppen wesentlich beeinflufst. So sind die alkalischen Lösungen von Tetrabromphenol-, o-Kresol-, Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Orcinphtaleïn blau bis braunviolett gefärbt und liefern Oxime, während die Lösung von Di- und Tetranitrophenolphtaleïn hellgelb gefärbt ist und mit Hydroxylamin nicht reagirt. Fluoresceïn giebt nur mit heifser, concentrirter Lauge eine violett gefärbte Lösung, die mit Hydroxylamin reagirt, aber da die chinoiden Salze des Fluoresceïns sehr labil sind, und weil die Entstehungstemperatur der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, so konnte das Oxim nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Bei dem Eosin wurden ähnliche Erscheinungen constatirt. Die Verfasser stellen darüber weitere Mittheilungen in Aussicht. Beim Kochen des Phenolphtaleïnoxims mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dasselbe in *p-Oxybenzoylbenzoësäure* und *p-Amidophenol*. Die Verfasser nehmen an, dafs sich intermediär Phenylhydroxylamin bildet, das sich dann in Amidophenol umlagert. Dieser Uebergang des Hydroxylamins kann nun entweder in der Weise erfolgen, dafs die OH- oder die NH_2-Gruppe in die p-Stelle wandert. Es wurde nun festgestellt, dafs aus dem Tetrabromphenolphtaleïnoxim ein Dibrom-p-amidophenol von der Formel

$$\begin{array}{c} Br \\ OH\langle\;\bigcirc\;\rangle NH_2 \\ Br \end{array}$$

entsteht, sowie aus dem o-Kresolphtaleïnoxim ein p-Amidoderivat des o-Kresols. Diese Resultate berechtigen zu der Annahme, dafs eine Wanderung des Stickstoffs stattgefunden hat. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen die *Diazobenzolimide*, die bekanntlich ebenfalls bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in Amidophenole übergehen. Durch die Untersuchung einer gröfseren Anzahl von substituirten Diazobenzolimiden wurde festgestellt, dafs bei der erwähnten Reaction, bei der wohl auch die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin anzunehmen ist, die Umlagerung durch Wanderung der OH-Gruppe eintritt. Entweder findet nun in der That ein verschiedener Verlauf der Umlagerung in beiden Fällen statt, oder ist die Formel des Oxims durch eine andere zu ersetzen, was die Verfasser durch weitere Untersuchungen zu entscheiden hoffen. *Tetrabromphenolphtaleïnoxim*, das beim kurzen Erwärmen einer alkalischen Lösung

von Tetrabromphenolphtaleïn mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht und aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Essigsäure in amorphen Flocken ausfällt, konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Dieses Oxim wird durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme nahezu quantitativ in *Dibrom-p-oxy-o-benzoylbenzoësäure* und *Dibrom-p-amidophenol* zerlegt. Die Säure krystallisirt aus Eisessig in farblosen Prismen, die bei 246 bis 248° unter Zersetzung schmelzen. Das Amidophenol krystallisirt aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in feinen, schwach röthlich gefärbten Nadeln, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. *o-Kresolphtaleïnoxim* wurde in eigelben Flocken erhalten. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in *Methyl-p-oxybenzoylbenzoësäure*, die aus Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 230° unter Zersetzung krystallisirt, und *p-Amido-o-kresol*. Der leichten Zersetzlichkeit wegen wurde letzteres nicht isolirt, sondern in Form seines alkaliunlöslichen *Dibenzoylderivats* abgeschieden, indem die von der Säure abfiltrirte, schwefelsaure Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in weifsen, verfilzten Nadeln, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei 194° schmelzen. *K.*

O. Fischer und E. Hepp. Ueber Fluoresceïnanilid[1]. — Beim Erhitzen von 1 Thl. Fluoresceïn mit 4 Thln. Anilin und 2 Thln. Anilinchlorhydrat erhält man das *Anilid* des *Fluoresceïns*, das aus verdünntem Alkohol in wasserhellen Blättchen krystallisirt. Beim Erwärmen über 200° färbt es sich roth und giebt ein röthliches Sublimat. Das Anilid löst sich in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist farblos, zeigt aber grüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelblich gefärbt und zeigt schwach grüne Fluorescenz. Kochende verdünnte Alkalien und Säuren bewirken keine Veränderung. Dagegen tritt beim längeren Erhitzen der alkoholischen Lösung mit 40 proc. Schwefelsäure Spaltung in Fluoresceïn und Anilin ein. Der *Dimethyläther* krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 207 bis 208°, die in Alkali unlöslich sind. *K.*

R. Albert. Phenolphtaleïnanilid und Orcinphtaleïnanilid[2]. — Beide Anilide sind sehr beständig, farblos und lösen sich in Alkalien farblos auf. *Phenolphtaleïnanilid*,

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_4 . C . (C_6H_4OH)_2 \\ O{=}C{-}N . C_6H_5 \end{array},$$

[1] Ber. 26, 2236—2238. — [2] Daselbst, S. 3077—3079.

wird erhalten, wenn man 10 g Phenolphtaleïn mit 40 g Anilin und 20 g Anilinchlorhydrat sechs Stunden erhitzt. Das Anilid krystallisirt aus mäfsig verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 279°. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und färbt concentrirte Schwefelsäure röthlich. Die farblose, alkalische Lösung erleidet beim Kochen mit Alkalien keine Spaltung in Phenolphtaleïn. Dagegen bewirkt 40proc. Schwefelsäure, aber erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° unter Druck, Zersetzung in Phenolphtaleïn und Anilin. Durch Behandlung des Anilids mit Jodmethyl und Methylalkohol in Gegenwart von Alkali entsteht ein *Dimethyläther*, der auf Zusatz von Wasser ausfällt. Schmelzp. 192°. Weder Alkalien noch Säuren vermögen den Aether beim Kochen zu zersetzen. *Orcinphtaleïnanilid*, das analog dem Phenolphtaleïnanilid hergestellt wird, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, löst sich in Alkalien farblos, in concentrirter Schwefelsäure dagegen gelbroth auf. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Der *Dimethyläther* krystallisirt aus Holzgeist in feinen, farblosen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. *K.*

John A. Hall. The nitroderivatives of Phenolphtaleïn [1]). — Ein reines Dinitroderivat konnte nicht aus schwefelsaurer, sondern nur aus essigsaurer Lösung von Phenolphtaleïn durch Einwirkung von 2 Mol. Salpetersäure für jedes Molekül Phenolphtaleïn unterhalb 10° erhalten werden. *Dinitrophenolphtaleïn*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, bildet gelbe Nadeln, die in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich sind und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Von der thierischen Faser wird der Stoff nicht aufgenommen. Es schmilzt bei 196°. Durch Schwefelnatrium wird der Körper unter Bildung einer blauen, sehr beständigen Lösung reducirt. Es gelang nicht, die Verbindung aus Phtalsäureanhydrid und o- oder p-Nitrophenol zu gewinnen. Bei Nitrirung von Phenolphtaleïn in der fünffachen Menge Schwefelsäure zuerst mit 2 Mol. Salpetersäure und darauf mit noch 2 Mol. und Eingiefsen des Productes in Wasser entsteht *Tetranitrophenolphtaleïn*, $C_{20}H_{10}O_{12}N_4$. Der Körper bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 244 bis 245° und ist in Alkalien leicht löslich. Die neutrale Lösung wird durch Salze der Schwermetalle gefällt. Das Natriumsalz ist ein gelber Farbstoff, der unter dem Namen *Aurotin* in den Handel kommt. Durch Reduction in alkalischer Lösung entsteht eine unbeständige blaue Lösung. Phenolphtaleïnsulfosäure giebt bei Behandlung

[1]) Chem. News **67**, 93—94.

mit 2 Mol. Salpetersäure eine lösliche Nitrosulfonsäure, bei Behandlung mit 4 Mol. dagegen das in Wasser unlösliche Tetranitrophenolphtaleïn. *Bdl.*

E. Castellaneta. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Amidophenol und dessen Aether. I. Einwirkung auf das Chlorhydrat des Methyläthers (p-Anisidin), $CH_3O.C_6H_4(NH_2).HCl$[1]. — Beim Erwärmen gleicher Moleküle von Phtalsäureanhydrid und p-Anisidin im Schwefelsäure- und Sandbade entsteht p-Methoxyphenylphtalimid, $C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OCH_3$, das auch beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Phtalsäure mit Acetyl-p-anisidin (Methacetin) erhalten wird. Aus Essigsäure krystallisirt das *Methoxyphenylphtalimid* in Nadeln, die theils weifs, theils gelb sind, und die bei 100° vollständig gelb werden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden ganz weifse, seideglänzende Krystalle gewonnen. Beide Varietäten schmelzen bei 160°, sind wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether. — Beim Erwärmen gleicher Moleküle von Phtalsäureanhydrid mit dem Chlorhydrat des p-Amidophenetols, $C_6H_4(NH_2)OC_2H_5.HCl$, bezw. von Phtalsäure mit Phenacetin bildet sich in ganz analoger Weise das *p-Aethoxyphenylphtalimid*, $C_6H_4.C_2O_2.NC_6H_4.OC_2H_5$. Aus Essigsäure krystallisirt es in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 204°. schmelzen und unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure sind. — Beide Imide geben beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge die Kalisalze der entsprechenden Phtalaminsäuren. Die *p-Methoxyphenylphtalaminsäure*, $C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OCH_3.COOH$, bildet, wie das entsprechende Imid, je nach den Umständen weifse und gelbe Krystalle, die bei 149 bis 150° schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure sind. Die *p-Aethoxyphenylphtalaminsäure* bildet blafsgelbe Krystalle vom Schmelzp. 204°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure. Auch Nitroverbindungen der Phtalimide lassen sich darstellen. *Rh.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe von saurem Charakter aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns[2]. — Rhodamin wird beim Erwärmen mit freien Alkalien oder alkalisch wirkenden Substanzen, wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlor-

---

[1]) L'Orosi 16, 289—298; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 26—27. — [2]) Ber. 26, 117; D. R.-P. Nr. 65195.

calcium oder Chlorzink in Farbstoffe umgewandelt, die nach ihrer chemischen Natur zwischen dem Rhodamin und dem Fluoresceïn stehen. Z. B. wird mit Chlorcalcium und Natriumacetat auf 220 bis 240° erhitzt, hierauf die erkaltete Schmelze mit verdünnter Salzsäure extrahirt zur Entfernung von unverändertem Rhodamin, dann der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Salzsäure gefällt. Die Farbstoffe haben saure Eigenschaften, verbinden sich auf der Faser mit Beizen und lösen sich sowohl in Alkohol und Essigsäure als auch in freien und kohlensauren Alkalien. Die Lösungen fluoresciren. *K.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel [1]). — Die als Phtaleïne, Succineïne, Benzoïne und Pyronine des Dialkyl-m-amidophenols bekannten Farbstoffe werden durch Oxydation mit Permanganat oder Superoxyden in Farbstoffe von gelberer Nüance verwandelt. Die Farbstoffe sind in ihren chemischen Eigenschaften den aus Monoalkyl-m-amidophenolen dargestellten ähnlich und finden Verwendung zum Färben gebeizter und ungebeizter Baumwolle und Seide. *K.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. Verfahren zur Ueberführung tetraalkylirter Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe [2]). — Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Farbbasen der als Rhodamine bekannten m-Amidophenolphtaleïne entstehen neue Farbstoffe, die als *Anisoline* bezeichnet werden. Zur Darstellung werden die Rhodaminbasen in alkoholischer Lösung mit Methyl-, Aethyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Methylen- und Aethylenchlorid bezw. den entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen unter Druck über 100° erhitzt. Im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial zeigen diese Farbstoffe einen blaueren Farbenton, stärker basischen Charakter und gröfsere Affinität zur Faser. Sie färben ungebeizte Baumwolle. Die Anisoline können entweder als Ammoniumverbindungen oder als Ester der betreffenden Phtaleïne aufgefafst werden. *K.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns [3]). — Die monoalkylirten Derivate des o-Amido-p-kresols werden mit Phtalsäureanhydrid nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44002 [4]) condensirt. Die Kresol-

[1]) Ber. 26, Ref. 119; D. R.-P. Nr. 65282. — [2]) Ber. 26, 261; D. R.-P. Nr. 66238. — [3]) Ber. 26, 659; D. R.-P. Nr. 69074. — [4]) Ber. 21, 682.



derivate erhält man durch Sulfuriren von Monomethyl- bezw. äthyl-o-toluidin und Verschmelzen der entstandenen p-Sulfosäuren mit Kali. Die auf diese Weise dargestellte Methylverbindung schmilzt bei 108° und die Aethylverbindung bei 87°. Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt nach dem in der Patentschrift Nr. 48731 [1]) angegebenen Verfahren. Die Producte gleichen in ihren Eigenschaften den symmetrischen Dialkylrhodaminen des Patentes Nr. 48731. *K.*

R. Meyer. Ueber einige Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen [2]). — R. Meyer wies nach, dafs die früher von ihm [3]) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf β-Naphtol gewonnene, in kleinen, farblosen, bei 115 bis 117° schmelzenden Blättchen krystallisirende, und in concentrirter Schwefelsäure sich mit gelbrother Fluorescenz lösende Verbindung, welche er als das Fluoran des β-Naphtols, $C_{28}H_{16}O_3 . ^1/_2 H_2O$, angesprochen hatte, in Wirklichkeit ein Gemisch des Phtalsäureäthers des β-Naphtols mit dem β-Naphtofluoran ist. Dieses *β-Naphtofluoran*, $CO(-C_6H_4-, -O-)C(-C_{10}H_6-, -C_{10}H_6-)O = C_{28}H_{16}O_3$, wurde aus der ursprünglich dafür gehaltenen Verbindung in der Weise abgeschieden, dafs dieselbe mit alkoholischem Kali gekocht, nach dem Abfiltriren des sich dabei abscheidenden phtalsauren Kaliums die Lösung mit Salzsäure übersättigt und der hierbei entstehende Niederschlag mit Natronlauge behandelt wurde, wobei das β-Naphtofluoran ungelöst zurückbleibt. Dasselbe schmilzt annähernd bei etwa 290° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr starker rothgelber Fluorescenz. Das mit diesem isomere, schon 1871 von Grabowski durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtol dargestellte *α-Naphtofluoran*, $C_{28}H_{16}O_3$, krystallisirt aus Xylol in farblosen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln, schmilzt bei 300° und löst sich fast ohne Fluorescenz mit gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung nach dem Erhitzen und Eingiefsen in Wasser ein dunkelrother Körper ausfällt. Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid (4 g) auf durch Behandeln von krystallisirtem ψ-Cumidin mit salpetriger Säure gewonnenes ψ-Cumenol (5,4 g), $C_6H_2(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-CH_3}, \underset{[4]}{-CH_3})\underset{[5]}{OH}$, vom Schmelzp. 67°, wurde keine Spur eines Fluorans, sondern nur *Phtalsäure-ψ-Cumenoläther*, $C_6H_4(COOC_9H_{11})_2$, in grofsen, glänzenden, bei 118 bis 119°

---

[1]) Ber. 23, 788. — [2]) Ber. 26, 204—210. — [3]) Ber. 24, 1414; JB. f. 1891, S. 1995 ff.

schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf p-Kresol bildet sich *p-Kresolfluoran* nur in sehr geringer Menge. In der Hauptsache wird auch hier *Phtalsäure-p-Kresoläther*, $C_6H_4(COOC_7H_7)_2$, erhalten, welcher aus Eisessig in grofsen, farblosen, glänzenden, bei 83 bis 84° schmelzenden Prismen krystallisirt. Nach Untersuchung von J. Kloos bilden die Krystalle dünne, schmale Tafeln des monosymmetrischen Systems, welche bis zu 13 mm Kantenlänge messen. Das vorherrschende Flächenpaar wird von Säulenflächen und am Ende von einem schief aufgesetzten, pyramidalen Flächenpaar begrenzt. Das andere Ende ist stets abgebrochen. Der Prismenwinkel wurde zu 110° 11′ bestimmt. Die Neigung der Pyramidenpolkante zur Säulenkante beträgt etwa 66°. Die optische Axenebene liegt senkrecht zum vorherrschenden Flächenpaar. *Wt.*

G. Cohn. Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin [1]). — Die Resultate dieser Untersuchung sind in folgenden Thesen zusammengefafst: 1. Die einbasischen Säuren condensiren sich mit Resorcin unter gewissen Bedingungen zu „Fluoresceïnen". 2. Der Charakter dieser Farbstoffe ist im Allgemeinen von der Natur der Säure unabhängig, insofern als alle Körper, was Farbe, Fluorescenz, Spectrum, Löslichkeitsverhältnisse und Derivate angeht, einander sehr ähnlich sind. 3. Insbesondere geben alle äufserst gleichartige Tetrabromsubstitutionsproducte, „Eosine", deren Brom in den Resorcinkernen enthalten ist. 4. Der Einflufs der Säure äufsert sich darin, dafs a) aliphatische Fluoresceïne eine geringere Verwandtschaft zur animalischen Faser zeigen als aromatische, und dafs b) complicirtere Säuren die Möglichkeit geben, höher halogenisirte, röthere Derivate zu erhalten. 5. Aus Benzoësäure und Benzotrichlorid erhält man mit Resorcin und Chlorzink denselben Farbstoff, aus Benzaldehyd und Resorcin ein von dem Benzeïn verschiedenes Product. Verfasser hat hier den Ausdruck „Fluoresceïn", der seither nur für die Condensationsproducte des Resorcins mit zweibasischen Säuren benutzt wurde, auch für die mit einbasischen Säuren angewendet. A. *Resorcinbenzeïn und seine Derivate.* a) Resorcinbenzeïn, das Verfasser durch Schmelzen von Benzoësäure, Resorcin und Zinkchlorid dargestellt hat, ist identisch mit dem von Döbner aus Benzotrichlorid und Resorcin erhaltenen Präparat. b) Bromderivate desselben. Für die Bromirung löst man das Resorcinbenzeïn in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Brom-

[1]) J. pr. Chem. 48, 384—410; Ber. 26, 2064—2068.



wasserstoffsäure. Unter Verwendung von 2 Mol. Brom erhält man das *Dibromresorcinbenzeïn*, welches beim Erhitzen auf 250° noch unverändert bleibt, Seide röthlichgelb und Wolle rosa mit schwacher Fluorescenz färbt. Das *Tetrabromresorcinbenzeïn* krystallisirt sowohl in braunen, blauschillernden Nadeln als auch in braunen, metallisch grünglänzenden, rhombischen Blättchen und färbt Seide rosa mit gelber Fluorescenz, Wolle gelbroth. Kocht man dieses Eosin in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschufs an Brom, bis klare Lösung eingetreten ist, so scheiden sich beim Erkalten lange, braune Nadeln des *Pentabromresorcinbenzeïns*,

$$C_6H_4Br . C \begin{cases} C_6H . Br_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ C_6H . Br_2 < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \end{cases},$$

(das O der unteren Gruppe ist mit dem zentralen C verbunden)

aus. Die Substanz vermag Seide rosenroth, aber ohne Fluorescenz, zu färben. Von den verschiedenen Producten, die beim Nitriren des Resorcinbenzeïns mit rauchender Salpetersäure entstehen, ist bisher nur das *Dinitroderivat* isolirt worden. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in rothgelb bis braun gefärbten, büschelförmig gruppirten, spröden Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Es färbt Seide und Wolle orangegelb. B. *Resorcinphenylaceteïn* entsteht durch Zusammenschmelzen von Phenylessigsäure, Resorcin und Chlorzink bei einer Temperatur von 170 bis 180° und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Eisessig kleine, braune Krystallblättchen mit grünem Oberflächenschimmer, Schmelzp. 266 bis 268°. Es zeigt, wie das Resorcinphtaleïn, in alkalischer verdünnter Lösung eine intensive, leuchtend grüne Fluorescenz und färbt Seide wie Wolle orangegelb. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid werden zwei Acetylgruppen aufgenommen unter Bildung eines *Acetylfluoresceïns*, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in weifsen, seideglänzenden, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten wird. Schmelzp. 150°. Wie mit Resorcin läfst sich die Phenylessigsäure auch mit Orcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin etc. condensiren. Das *Tetrabromid* des Resorcinphenylaceteïns bildet ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. Schmelzp. 236°. Es färbt Seide gelbroth bis rosa mit gelber Fluorescenz und Wolle rosa. Die Alkalisalze sind zum Unterschiede derjenigen des Tetrabromresorcinphtaleïns in Wasser sehr wenig löslich. Das *Tetrabromid* des *Resorcinhydrocinnamyleïns* verhält sich ähnlich den analogen Derivaten des Benzeïns und

Phenylaceteïns. Das *Pentabromresorcinphenylaceteïn* entsteht sowohl aus dem Tetrabromid als aus dem Fluoresceïn beim Kochen mit Brom und Eisessig. Es krystallisirt aus Eisessig in langen, rothen, meist fächerförmig gruppirten Nadeln, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Seide wird rothviolett gefärbt, aber ohne Fluorescenz. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Farbstoff in der Kälte wird ein Theil des Halogens gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. *Tetranitroresorcinphenylaceteïn* bildet ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das sich in Alkalien mit brauner Farbe löst. Zur Darstellung nitrirter Fluoresceïne kann man auch von nitrirten Säuren ausgehen, die sich sogar noch leichter mit Resorcin condensiren lassen. Wie die Phenylessigsäure wurden noch Mandelsäure, p-Tolylessigsäure, α-Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure mit Resorcin zu den entsprechenden Fluoresceïnen condensirt, die aber nicht von besonderem Interesse sind. C. *Resorcincinnamyleïn* wird erhalten durch Condensation von Zimmtsäure mit Resorcin. Die Reinigung desselben ist dadurch sehr erschwert, dafs es nicht gut in krystallisirte Form gebracht werden kann. Verfasser läfst es unentschieden, ob der Körper der Classe der Fluoresceïne anzugliedern ist. Das Resorcincinnamyleïn ist im Allgemeinen leichter löslich als die Fluoresceïne, so z. B. in Eisessig. In Alkohol löst es sich im Gegensatz zu den Fluoresceïnen mit rother Farbe ohne Fluorescenz. Ebenso zeigt die ammoniakalische Lösung keine Fluorescenz. Dagegen tritt letztere mit grofser Intensität auf beim Eintragen des Cinnamyleïns in concentrirter Schwefelsäure, was mehr dem Verhalten der Xanthone oder des Diphenylenmethanoxydes entspricht. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Lösung des Cinnamyleïns in Eisessig fällt in Form eines braunen Krystallpulvers das *Resorcincinnamyleïnchlorhydrat* aus. Stärkere Säuren vermögen der Verbindung die Salzsäure zu entziehen unter Bildung der entsprechenden Salze. Alkali zersetzt das Chlorhydrat unter Abscheidung des Cinnamyleïns. Das Chlorhydrat kann deshalb besonders zur Reinigung des Cinnamyleïns benutzt werden. Bei 200° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur bräunt es sich, ohne zu schmelzen. Durch Bromiren des Cinnamyleïns gelangt man zu dem *Hexabromresorcincinnamyleïn*. Es bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, das beim Trocknen metallisch grün wird und sich in Eisessig nur spurenweise, in Alkohol leichter löst. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung die Verbindung als violettes Pulver. Beim Erhitzen entweicht Bromwasserstoff. Die alkalisch-alkoholische Lösung ist blauroth,

verdünnt blauviolett und zeigt keine Fluorescenz. Die o-, m- und p-Nitro-, sowie die o-Oxyzimmtsäure und die Furfuracrylsäure geben ähnliche Farbstoffe. *K.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

C. Böttinger. Zur Kenntnifs der Lagsäure[1]. — Die unter den Oxydationsproducten der *Gallussäure* aufgefundene *Lagsäure* bildet einen zähen, schwach gelben Syrup; das Bleisalz ist gelblichweifs krystallinisch, nach der Formel $(C_4H_3O_3)_2Pb$ zusammengesetzt. Die Verbindungen der Lagsäure mit Anilin und Dimethylanilin sind zähe Massen, dagegen wird der Phenylhydrazinabkömmling als gelbe krystallinische Substanz erhalten, dieselbe liefert die Bleiverbindung $(C_{10}H_9N_2O_2)Pb$. Durch Erhitzen mit Brom wird die Lagsäure gespalten, es entsteht Kohlensäure, Bromoform und andere bromhaltige Kohlenwasserstoffe. Durch partielles Fällen einer ätherischen Lösung der Lagsäure mit Petroläther werden farblose, bei 178° schmelzende Krystalle erhalten, dieselben repräsentiren eine Säure, welche sich der Lagsäure sehr ähnlich verhält, mit derselben aber nicht identisch ist. *Ld.*

Causse[2] wies nach, dafs das zuerst von B. Fischer dargestellte *Wismuthsubgallat* (*Dermatol*) gemäfs der Formel

$$C_6H_2[-OH, -O, -O, -COO] \quad (\text{die drei letzten Gruppen an } Bi \cdot 2H_2O \text{ gebunden})$$

constituirt sein mufs, wonach das Wismuth also an zwei Phenolhydroxyle und die Carboxylgruppe der Gallussäure gebunden ist, wodurch es auch seine citronengelbe Farbe erhält. Verfasser erhält das Wismuthsubgallat auf folgende Weise im krystallisirten Zustande: 200 g Wismuthsubnitrat wurden in Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit 500 ccm einer gesättigten Kaliumnitratlösung versetzt, die freie Säure mit Wismuthsubnitrat neutralisirt und die neutrale Lösung mit 100 ccm Essigsäure versetzt. Ferner wurden 125 g Gallussäure in möglichst siedendem Wasser gelöst, diese Lösung mit der Wismuthsubnitratlösung unter Zusatz von so viel Essigsäure vermischt, dafs kein Niederschlag entsteht, und dieses Gemisch in das 15- bis 20 fache Volum Wasser schnell eingetragen. Nach kurzer Zeit schlägt sich das Wismuthsubgallat

---

[1]) Ber. 26, 2327—2329. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 704.

in Form kleiner, citronengelber, in Wasser unlöslicher, in den starken Mineralsäuren löslicher, am Licht und an der Luft sich sehr wenig verändernder Krystalle nieder. Auch Pyrogallussäure giebt beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Wismuthoxyd mit einer ebenfalls essigsauren Lösung von Pyrogallussäure eine *Wismuthverbindung* von der Formel $C_6H_3O_3Bi$, welche in kleinen, gelben Krystallen erscheint und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Wismuthsubgallat. Dagegen wurde beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Triacetylgallussäure mit einer ebenfalls essigsauren Lösung von Wismuthoxyd die *Wismuthverbindung* $C_6H_2[-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOBi(OH)_2]$ in Form eines weifsen Niederschlages erhalten. Die gleiche *Verbindung* im wasserfreien Zustande, $C_6H_2[-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOBiO]$, erhält man durch Lösen von Wismuthsubgallat in dem vier- bis fünffachen Gewicht von Essigsäureanhydrid in Form von farblosen Krystallen. Schliefslich wurde noch die Doppelverbindung, *Wismuth-Magnesiumgallat*, $C_7H_2MgBiO_6$, durch Versetzen einer essigsauren Wismuthlösung mit einer Lösung mit Magnesiumcarbonat gesättigter Gallussäure als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der aber viel weniger beständig ist, wie das Wismuthsubgallat und sich an der Luft und am Licht schnell grünlich färbt. *Wt.*

Arnold Voswinkel. Zur Herstellung basischer organischer Wismuthsalze [1]). — Verfasser hat basische Wismuthsalze dargestellt, indem er das Wismuthchlorid in Kochsalzlösung anwendet. So erhielt er durch Zufügen von Gallussäure zu der Wismuth-Kochsalzlösung und Kochen während einer Stunde das Salz $C_6H_2\!<\!{(OH)_3 \atop COOBi(OH)_2}$. Um zu pyrogallussaurem Wismuth zu gelangen, läfst er beide Bestandtheile in Kochsalzlösung auf einander einwirken. Das so erhaltene Salz ist basisch und entspricht der Formel $C_6H_3OH{O \atop O}\!>\!BiOH$. *Ldt.*

Hugo Schiff [2]) wies in einer Notiz über Derivate der Triacetylgallussäure darauf hin, dafs dieselben die Eigenschaft zeigen, mit Krystallessigsäure zu krystallisiren und dieselbe äufserst fest zu halten. So fand er [3]) seiner Zeit in Folge eines Gehalts an Krystallessigsäure den Schmelzpunkt des *Triacetylgallanilids* zu 101 bis 102° statt zu 161 bis 162° und ebenso fanden er und

---

[1]) Chem. Centr. 64, II, 809; nach Pharm. Zeitg. 38, 584. — [2]) Ann. Chem. 277, 206. — [3]) Daselbst 272, 234.

Pons[1]) aus gleichem Grunde den Schmelzpunkt des *Triacetylgallamids* nur zu 150°, während M. Marx[2]) ihn zu 163° bestimmte. Das ebenfalls von Marx beschriebene, bei 210° schmelzende *Tetracetylgallamid* ist wahrscheinlich das *Triacetylgallacetamid*, $C_6H_2(-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -CONHC_2H_3O)$. Merkwürdig ist, dafs aus entwässertem Gallanilid dargestelltes Triacetylgallanilid viel mehr Krystallessigsäure enthaltende Substanz giebt, als das aus Krystallwasser enthaltendem Gallanilid gewonnene Product. *Wt.*

H. Schiff[3]) stellte das *Gallanilid*, $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 . H_2O$, dar durch Suspendiren von Anilin (20 g) in Wasser (150 g), Sättigen mit Schwefligsäuregas und 12 stündiges Erhitzen des mit Gallussäure (25 g) versetzten Reactionsproductes auf 90 bis 120°. Das so gewonnene *Gallanilid* enthält 1 Mol. Wasser, bildet glänzende, farblose Schuppen oder breite Nadeln, schmilzt bei 207° und löst sich fast nicht in kaltem, wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Mit Eisenchlorid giebt es eine grünblaue, auf Zusatz von Alkali in Violett übergehende Färbung. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid verwandelt es sich in *Triacetylgallanilid*, $C_6H_2[-CONHC_6H_5, -(OC_2H_3O)_3]$, welches in concentrisch gruppirten, bei 101 bis 102° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen Nädelchen krystallisirt und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. *Gallussaures Anilin*, $C_7H_6O_5 . NH_2C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Gallussäure (10 Thln.) mit Anilin (6 Thln.) im Wasserbade und als Nebenproduct bei der Darstellung von Gallanilid aus Digallussäure[4]). Es stellt meist grünlichgelb gefärbte, grofse Krystalle dar und schmilzt bei 168°, wobei es sich in seine Componenten spaltet. *Wt.*

P. Cazeneuve. Ueber die Bildung des Gallanilids, seines Triacetyl- und Tribenzoylderivates[5]). — P. Cazeneuve wies darauf hin, dafs die Gallussäure und das gallussaure Anilin eine gleich geringe Beständigkeit besitzen. Während die erstere beim Erhitzen mit Anilin im Ueberschufs bei der relativ niedrigen Temperatur von 110 bis 120° unter Kohlensäureverlust in Pyrogallol übergeht, verliert das gallussaure Anilin beim Erhitzen auf 105 bis 110° ebenfalls Kohlensäure, bevor es unter Wasserverlust in Gallanilid umgewandelt wird. Beim einstündigen Erhitzen von

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1479 ff. — [2]) JB. f. 1891, S. 1998 ff. — [3]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 26. — [4]) JB. f. 1882, S. 916; f. 1885, S. 1479 ff. — [5]) Compt. rend. **116**, 698—700.

Gallusgerbsäure mit einem Ueberschufs von Anilin auf ca. 150° erhält man nach der Gleichung: $COOH(OH)_2C_6H_2{-}O{-}COC_6H_2(OH)_3 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 + C_6H_2(OH)_3COOH.C_6H_5NH_2$ Gallanilid neben gallussaurem Anilin. Man behandelt die Masse mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, und krystallisirt das Gallanilid einige Male aus wässerigem Alkohol um. Auf diese Weise erhält man das *Gallanilid*, $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5$, in weifsen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen. Im wasserfreien Zustande schmilzt es ohne Gasentwickelung (zum Unterschiede von dem gallussauren Anilin) gegen 205° und ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht, in Chloroform, Benzol und Ligroin nicht löslich. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. In Alkalien löst sich das Gallanilid unter theilweiser Veränderung. Beim einstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° zersetzt es sich in Gallussäure und Anilin. Durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs wird es in das *Triacetylderivat* übergeführt, welches in kleinen, weifsen, sehr leichten, bei 160 bis 161° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden, und beim Erhitzen über 200° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Das durch mehrstündiges Erhitzen von Gallanilid (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (4 Mol.) auf ca. 120° gewonnene *Tribenzoylderivat* bildet, aus Toluol krystallisirt, kleine, weifse, bei 181° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Nadeln. Zweifellos bilden sich dieses Triacetyl- und Tribenzoylderivat mit den drei Phenolhydroxylen der Gallussäure. Hiernach kann man also Gallanilid durch Behandeln sowohl von Digallussäureester als auch von Gallusgerbsäure mit Anilin nach einer der für die Bildung der Amide üblichen Methoden erhalten, und wird auch hierdurch die für die Gallusgerbsäure angenommene Constitution bestätigt. *Wt*

P. Cazeneuve[1]) stellte das Anilid der Gallussäure, sowie Aether und Salze desselben dar. Das *Anilid der Gallussäure*, $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -OH).2H_2O$, erhielt er durch einstündiges Erhitzen von Tannin mit einem Ueberschufs von Anilin auf 150 bis 180° und Behandeln des rothbraunen Reactionsproductes mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in bald tafel-, bald nadelförmigen Krystallen, welche bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Es schmilzt gegen 205°, löst sich sehr schwer in kaltem, sehr leicht

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 847.



in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Chloroform, Benzol und Ligroin und seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Seine Lösung in verdünnten Alkalien absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wobei es sich stark färbt und allmählich einen unlöslichen Niederschlag absetzt. Dagegen scheint das Gallanilid sich beim Kochen mit concentrirter Alkalilauge nicht merklich zu verändern. Beim einstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° wird es in Gallussäure und Anilin gespalten. Beim Erhitzen mit Eisessig im Ueberschufs verwandelt es sich in das *Triacetylderivat*, $C_6H_2[-CONHC_6H_5, -OC_2H_3O, OC_2H_3O, -OC_2H_3O]$, welches kleine weifse, sehr leichte, bei 160 bis 161° schmelzende und beim Erhitzen über 200° sich zersetzende Nadeln bildet. Ebenso erhält man beim Erhitzen von Gallanilid mit Benzoylchlorid (4 Mol.) auf 120° *Tribenzoylgallanilid*, $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OC_7H_5O, -OC_7H_5O, -OC_7H_5O)$, in kleinen, bei 181° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen, weifsen Nadeln. Von Salzen des Gallanilids krystallisiren die Alkalisalze, das Ammonium-, Calcium- und Baryumsalz nicht. Mit Zinkacetat giebt das Gallanilid drei Verbindungen von den Formeln: I. $C_6H_2[-CONHC_6H_5, -OH, -O-, -O-]Zn$, II. $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -O-)]_2Zn$ und III. $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -O-, -O-, -O-)]_2Zn_3$. Mit Bleiacetat liefert Gallanilid die Verbindung $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -O-, -O-)Pb$. Quecksilber- und Kupferacetat geben mit Gallanilid keine Salze. Mit vielen Alkaloiden, besonders mit Strychnin und Chinin giebt das Gallanilid unlösliche Verbindungen. Aus Anilin krystallisirt es in hell bräunlichen, prismatischen Krystallen, welche gemäfs der Formel $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -OH).2C_6H_5NH_2$ 2 Mol. Anilin enthalten. *Wt.*

P. Cazeneuve. Ueber Metallverbindungen des Gallanilids[1]). — P. Cazeneuve fand, dafs das *Gallanilid* mit den kaustischen Alkalien und Ammoniak keine krystallisirten Verbindungen bildet. Mit *Kalk*- und *Barytwasser* giebt Gallanilid weifse Niederschläge, welche sich in Folge von Oxydation sehr rasch bläuen. Diese Verbindungen sind gemäfs der allgemeinen Formel

$$C_6H_2(-OH, \underbrace{-O, -O}_{M''}, -CONHC_6H_5)$$

zusammengesetzt. Mit *Zinkacetat* giebt das Gallanilid drei verschiedene Salze. Beim Versetzen einer Lösung von Gallanilid

[1]) Compt. rend. 117, 47—50.

(3 Mol.) in siedendem Wasser mit Zinkacetat (1 Mol.) fällt das in Wasser unlösliche, in Alkohol etwas lösliche Salz

$$C_6H_2(-OH, -O, -O, -CONHC_6H_5) \text{ (die beiden } -O \text{ an Zn gebunden)}$$

aus. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das zweite Salz $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -O-)]_2Zn$ in schwach gelblich gefärbten, kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen aus. Das dritte Salz $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -O-, -O-, -O-)]_2Zn_3$ entsteht beim Behandeln von Gallanilid (2 Mol.) in ammoniakalischer Lösung mit Zinkacetat (3 Mol.). Mit *neutralem* und *basischem Bleiacetat* giebt das Gallanilid das Salz

$$C_6H_2(-OH, -O, -O, -CONHC_6H_5) \text{ (die beiden } -O \text{ an Pb gebunden)}.$$

Mit *Quecksilberacetat* giebt Gallanilid einen grünlich braunen Niederschlag; *Kupferacetat* wird durch dasselbe reducirt. Auch die *Alkaloide* geben mit Gallanilid Niederschläge, von denen das Chinin- und Strychninsalz z. B. unlösliche Verbindungen sind. Durch Krystallisiren von Gallanilid aus Anilin erhält man die *Anilinverbindung*, $C_6H_2(-CONC_6H_5, -OH, -OH, -OH).2(C_6H_5NH_2)$, welche bei 134° schmilzt und aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt sie in schwach bräunlich gefärbten, zugespitzten Prismen. *Wt.*

P. Cazeneuve[1]) stellte *Wismuthgallanilid* dar durch Behandeln einer Lösung von 15 g krystallisirtem Wismuthnitrat in 30 g Essigsäure und 250 ccm Wasser mit einer Lösung von 5 g Gallanilid in 200 ccm siedendem Wasser. Es ist ein gelber, in Wasser und allen anderen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag von der Formel $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -O-, -O-, -O-)Bi.2H_2O$, welcher die beiden Moleküle Krystallwasser bei 120° verliert und in seinem Ansehen und Zusammensetzung dem Wismuthsubgallat völlig ähnelt. *Wt.*

P. Cazeneuve. Recherches sur les homologues de la gallanilide; préparation de la galloparatoluide[2]). — Bei den Versuchen, Homologe des Gallanilids darzustellen, hatte Verfasser nur negative Resultate aufser beim p-Toluidin. Letzteres liefert, mit Gallusgerbsäure auf 150° erhitzt, ein *p-Toluid*, weifse Blättchen vom Schmelzp. 211°, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem sehr leicht löslich sind. Es ist in chemischer Hinsicht dem Anilid ganz ähnlich, krystallisirt, wie dieses, mit 2 Mol.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 852. — [2]) Compt. rend. 117, 633—635.

Wasser, zersetzt sich mit Salzsäure im Rohr bei 150° und liefert analoge Zink- und Bleisalze. *Ldt.*

P. Cazeneuve. Ueber die Constitution des Gallusblau oder des Tanninindigos[1]). — Der von Durand und Huguenin in den Handel gebrachte Farbstoff *Gallusblau* oder *Tanninindigo* (Bleu gallique ou indigo du tannin) entsteht durch Kochen gleicher Theile von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und dem Condensationsproduct von Anilin mit Gallussäure[2]) in alkoholischer, wässeriger oder essigsaurer Lösung. Aus Anilin umkrystallisirt, bildet der Farbstoff eine kupferglänzende Masse, welche sich in Wasser und Alkalien nicht, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflöst. Mit Alkohol und Disulfitlösung gekocht, geht der Farbstoff in eine *Sulfosäure* [Natriumsalz, $C_{20}H_{17}N_2O_4Cl(SO_3Na)$] über. Auch mit Schwefelsäure behandelt, entsteht aus dem Farbstoff eine Sulfosäure, welche lösliche Salze bildet. Dem Farbstoff sowie dem Producte der Einwirkung von Disulfit auf denselben kommen folgende Formeln zu:

C_6H_5 — NHCO — (Ring mit N, O) ; O=, O ; $N(CH_3)_2Cl$

C_6H_5 — NHCO — (Ring mit N, O) ; $NaSO_3$, OH, OH ; $N(CH_3)_2Cl$ *Sd.*

A. Biétrix[3]) berichtete über Monobromgallussäure und einige Derivate derselben. Er erhielt die *Monobromgallussäure*, $C_6BrH(OH)_3COOH.3H_2O$, indem er Gallussäure in geringem Ueberschuſs auf eine Lösung von Brom in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Chloroform langsam einwirken lieſs. Sie krystallisirt aus verdünnter wässeriger Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser in glänzenden, schwach braun gefärbten, kleinen hexagonalen Tafeln. Das *Ammoniumsalz*, $C_6BrH(OH)_3COONH_4$, wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Monobromgallussäure und Ammoniumacetat als weiſser Niederschlag erhalten. Es ist in heiſsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Benzol nicht löslich und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Mit Barytwasser giebt seine Lösung eine orangegelbe, sofort in Grün übergehende Färbung. Das durch Behandeln von Monobromgallussäure mit Bleiacetat gewonnene *Bleisalz*, $[C_6BrH(OH)_3COO]_2Pb$, ist ein weiſser, bald grün und

[1]) Compt. rend. **116**, 884—887. — [2]) Daselbst, S. 698. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 241.

schliefslich schmutzig grau werdender, sehr leicht veränderlicher, nicht unzersetzt schmelzender, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag. *Triacetylmonobromgallussäure*, $C_6BrH(OC_2H_3O)_3COOH$, endlich wurde durch Kochen von Monobromgallussäure (20 g) mit Acetylchlorid (30 g) bis zur völligen Lösung der Säure als gelbbraune, in kaltem Wasser unlösliche, in siedendem Wasser schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche, bei 95 bis 96° schmelzende Masse erhalten. ***Wt.***

A. Biétrix[1]) beschrieb einige Derivate des Gallussäure-Methyläthers und des Dibromgallussäure-Methyläthers. Die *Wismuthverbindung des Gallussäure-Methyläthers*, $C_6H_2[-COOCH_3, -OBi(OH)_2, -(OH)_2]$, entsteht aus 1 Mol. Gallussäure-Methyläther und 1 Mol. Wismuthoxydhydrat unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Sie wird beim Versetzen einer Lösung von 15 g Wismuthnitrat in 250 g Wasser unter Zusatz von 30 g Essigsäure mit einer Lösung von 7 g Gallussäure-Methyläther in 200 g Wasser als hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, nicht unzersetzt schmelzendes Pulver erhalten. Die bei dem Behandeln von Gallussäure-Methyläther mit Bleiacetat entstehende *Bleiverbindung des Gallussäure-Methyläthers*,

$$C_6H_2[-COOCH_3, -(OH)_2, -O]C_6H_2[-O, -OH, -COOCH_3, -O]C_6H_2[-O, -(OH)_2, -COOCH_3],$$
(je zwei O-Atome über Pb verbunden)

ist ein weifser, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, beim Erhitzen schwarz werdender Niederschlag. Die *Bleiverbindung des Dibromgallussäure-Methyläthers*,

$$C_6Br_2[-COOCH_3, -OH, -O, -O],$$
(die beiden O-Atome über Pb verbunden)

wird beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Dibromgallussäure-Methyläther und Bleiacetat als grünlichblauer, beim Stehen an der Luft grün werdender, in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslicher, unter Zersetzung schmelzender Niederschlag gewonnen. Der durch Erhitzen von Dibromgallussäure-Methyläther (50 g) mit Acetylchlorid (75 g) dargestellte *Triacetyldibromgallussäure-Methyläther*, $C_6Br_2(-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOCH_3)$, ist ein weifser, bei 150° schmelzender, in siedendem Alkohol löslicher, in Wasser unlöslicher Körper. ***Wt.***

A. Biétrix[2]) stellte Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäure dar, und zwar erhielt er die *Triacetyldibromgallussäure*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 692. — [2]) Daselbst, S. 115.

$C_6Br_2(OC_2H_3O)_3COOH$, durch einstündiges Kochen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid in großsem Ueberschuſs. Dieselbe stellt einen weiſsen, amorphen, bei 94 bis 95° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Körper dar und giebt mit Kalk- und Barytwasser eine rothe Färbung. Die durch mehrstündiges Kochen von Dibromgallussäure mit Benzoylchlorid im Ueberschuſs gewonnene *Tribenzoyldibromgallussäure*, $C_6Br_2(OC_7H_5O)_3$ COOH, stellt ein weiſses, amorphes, bei 95 bis 96° schmelzendes, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlösliches Pulver dar und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. *Wt.*

Paul Sisley. Sur la préparation du tannin pur et le dosage du tannin [1]). — Zur Untersuchung über die Genauigkeit der einzelnen Tanninbestimmungsmethoden hat Verfasser zur Controle erst reines Tannin dargestellt. Zu diesem Zwecke hat er sich folgender Methode bedient. Während Aether einer verdünnten Gerbstofflösung hauptsächlich Verunreinigungen entzieht, nimmt er aus einer concentrirten Lösung fast nur Tannin auf. Hierbei bilden sich drei Schichten, eine obere ätherische, die fast kein Tannin, sondern Farbstoffe und Gallussäure enthält, eine wässerige, die noch die Reste des Gerbstoffs enthält, und eine untere dicke Flüssigkeit, welche immer fast genau dieselbe Zusammensetzung hat, nämlich 49 Thle. Tannin, 38 Thle. Aether und 13 Thle. Wasser. Es scheint, als ob eine feste Verbindung entstehe, da sich diese untere Schicht unter starker Erwärmung bildet. Diese Flüssigkeit ist nicht mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, löslich jedoch in Alkohol, Chloroform, Aceton. Durch genügenden Zusatz von Wasser wird Zersetzung herbeigeführt, Aether fällt jedoch daraus wieder die ursprüngliche dicke Flüssigkeit. Geht man von möglichst reinem Rohmaterial aus, behandelt dasselbe in der angedeuteten Weise mehrmals und entzieht schlieſslich der dicken Flüssigkeit durch Eindampfen Aether und Wasser, so gelangt man zu einem sehr reinen, weiſsen Tannin, dessen selbst sehr concentrirte Lösungen ungefärbt und klar sind, das keine Glucoside enthält und vom Hautpulver ohne Rückstand aufgenommen wird. Mit dieser Substanz hat Verfasser die verschiedenen Bestimmungsmethoden einer Controle unterzogen, wobei er alle mangelhaft fand, da sie auch Verunreinigungen mit fällen. Die Methode Löwenthal-Neubauer (Titriren mit Permanganat bei Gegenwart von Indigocarmin) ist nur genau, wenn es sich um reinen Gerbstoff handelt

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 755—772.

Sehr vortheilhaft wird jedoch diese Methode, wenn man das Tannin erst von seinen Begleitern befreit, indem man es durch ammoniakalisches Zinkacetat fällt und dann erst mit Permanganat titrirt. Auf diese Weise gelangt man immer zu genau richtigen Zahlen. Die Acetatlösung stellt man sich dar aus Zinkoxyd (40 g), Eisessig (65 ccm) und Wasser (50 ccm), nach dem Lösen füllt man mit concentrirtem Ammoniak auf 500 ccm auf. Die Bestimmung geschieht wie folgt: Aus einer abgemessenen Menge der zu untersuchenden Lösung fällt man das Tannin mit einigen Cubikcentimetern Acetatlösung aus, filtrirt, wäscht auf dem Filter rasch mit etwas Ammoniakwasser, spült dann den Niederschlag mit schwach angesäuertem Wasser in eine Porcellanschale, füllt mit Wasser bis zum Liter auf und titrirt mit Permanganat. Dies ist die einzige Methode, die genaue Resultate, auch bei Gegenwart von Verunreinigungen, liefert. Alle Controlen wurden so ausgeführt, dafs zuerst eine reine Tanninlösung, dann eine Gallussäure- und schliefslich eine solche Lösung angewandt wurde, die beide Stoffe in gleichen Mengen enthielt. Auch bei stark verunreinigtem Tannin wurden mit der beschriebenen Methode genaue Zahlen erhalten. *Ldt.*

St. v. Kostanecki und C. Weber[1]) stellten einige Oxy-β-Phenylcumarine dar. Sie erhielten das *β-Phenyldaphnetin*, $C_{15}H_{10}O_4 . H_2O$, durch Behandeln eines Gemisches von Benzoylessigäther und Pyrogallol mit concentrirter Schwefelsäure, in langen, glänzenden, einen Stich ins Gelbliche besitzenden, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser mit gelber Farbe etwas löslichen, im wasserfreien Zustande bei 190 bis 192° schmelzenden Nadeln. In Alkalien ist das β-Phenyldaphnetin mit rother Farbe löslich, doch zersetzt sich die Lösung beim Stehen und Kochen. Die Lösung des β-Phenyldaphnetins giebt mit Barytwasser einen ziegelrothen, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung, und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Thonerdebeize färbt das β-Phenyldaphnetin schön gelb an. Das durch Kochen des β-Phenyldaphnetins mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnene *Diacetyl-β-Phenyldaphnetin*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, weifsen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln. Das *m-Dioxy-β-Phenylcumarin*, $C_{15}H_{10}O_4$, durch Condensation des Benzoylessigäthers mit Phloroglucin bei Gegenwart von Zink-

[1]) Ber. 26, 2906.

chlorid unter Zusatz von etwas Eisessig als Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur dargestellt, bildet selbst in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei 234 bis 235° schmelzende, farblose Nadeln. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe, die Lösungen fluoresciren aber nicht. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es selbst in der Wärme nicht. Gegen Beizen verhält es sich indifferent. Das *Diacetyl-m-Dioxy-β-Phenylcumarin*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, wird in weifsen, prismatischen, bei 180 bis 181° schmelzenden Nadeln erhalten. Ebenso wie zur Darstellung des m-Dioxy-β-Phenylcumarins läfst sich Zinkchlorid auch zur Condensation von Benzoylessigäther mit Orcin und zur Darstellung des β-Phenylumbelliferons und des β-Phenyldaphnetins mit Vortheil verwenden. *Wt.*

Rud. Wegscheider[1]) wies in einer Untersuchung über Opiansäure-Aethyläther darauf hin, dafs man durch Behandeln von opiansaurem Silber mit Alkohol und Jodäthyl und durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Opiansäurechlorid ein und denselben *Opiansäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{14}O_5$, erhält, welcher mit dem früher von ihm[2]) beschriebenen, bei 92° schmelzenden ψ-Opiansäure-Aethyläther nicht identisch, sondern isomer ist. Der hier gewonnene Opiansäure-Aethyläther krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 63,5 bis 64,5° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen schwer in Wasser. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von α-Oxyuvitinsäure[3]). D. R.-P. Nr. 65316 vom 22. April 1892. — Erhitzt man o-Kresolalkali oder -erdalkali im Kohlensäurestrome auf Temperaturen unter 160°, so entsteht *o-Kresolmonocarbonsäure*. Erhitzt man jedoch über 160° (bei 210 bis 220°), am besten unter Druck, so entsteht, der Temperatursteigerung entsprechend, immer mehr *α-Oxyuvitinsäure*, $[C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2]$. Die Säure schmilzt bei etwa 290° und soll zur Herstellung von Farbstoffen benutzt werden. *Sd.*

Herbert Meister[4]) stellte den *m-Oxyuvitinsäure-Diäthyläther* einmal durch Erhitzen von m-Oxyuvitinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, und dann auch durch Erhitzen der m-Oxyuvitinsäure mit alkoholischem Kali und Bromäthyl dar. Ferner gelang ihm seine Abscheidung direct aus dem bei der Einwirkung

[1]) Monatsh. Chem. 14, 311; Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 309. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 263 u. 254 u. 710. — [3]) Ber. 26, Ref. 115. — [4]) Daselbst, S. 354.

von Chloroform auf Natriumacetessigäther erhaltenen Aethergemisch durch Destillation desselben mit Wasserdampf und directe Destillation des hier erhaltenen Aethers im luftverdünnten Raum. Der *m-Oxyuvitinsäure-Diäthyläther* schmilzt bei 45°, siedet unter 465 mm Druck bei 288 bis 289°, und unter 110 mm Druck bei 242 bis 243°. Das durch Versetzen des Diäthyläthers in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat gewonnene *Natriumsalz* desselben scheidet sich als dicker Krystallbrei ab. Das *Kaliumsalz* wird auf gleiche Weise erhalten und durch Kochen desselben mit Wasser der *m-Oxyuvitinsäure-Monoäthyläther* in weifsen, bei 176 bis 177° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das *Silbersalz* desselben krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln. *Wt.*

Säuren mit 6 und mehr Atomen Sauerstoff.

R. Loewenherz[1]) hat die Untersuchung der schon früher von ihm[2]) dargestellten *Diphenyltetracarbonsäure* fortgesetzt. Zur Darstellung dieser Verbindung wird o-Tolidin in Ditolyldicyanid und dieses, nach sorgfältiger Reinigung, in die Ditolyldicarbonsäure übergeführt, welche durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die *Diphenyltetracarbonsäure* umgewandelt wird. Da dieselbe der gewöhnlichen Phtalsäure entspricht, so nennt Loewenherz sie „*Diphtalsäure*“. Von der gewöhnlichen Phtalsäure unterscheidet sich die Diphtalsäure dadurch, dafs sie in Wasser bedeutend weniger löslich ist und beim Erhitzen auf 250° noch nicht schmilzt. Die Diphtalsäure ist in siedendem Wasser, woraus sie in farblosen Nädelchen krystallisirt, nur ziemlich schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol, in Aether ist sie schwer löslich. Beim Schmelzen mit Resorcin geht sie direct in *Difluoresceïn* über, welches dem gewöhnlichen Fluoresceïn sehr ähnelt. Seine ammoniakalische Lösung zeigt dieselbe und ebenso starke Fluorescenz. Die Umwandlung des Difluoresceïns in *Dieosin* geschieht durch Erwärmen seiner Lösung in Eisessig mit der berechneten, ebenfalls mit Eisessig versetzten Menge Brom. Das in Lösung gegangene Di-eosin wird mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt in seiner färbenden Wirkung auf Wolle nur geringen Unterschied von dem gewöhnlichen Eosin. Entsprechend dem aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin dargestellten, auch Dimethylorange genannten Helianthin wurde ein

---

[1]) Ber. 26, 2486. — [2]) JB. f. 1892, S. 1942 ff.; Ber. 25, 1032 u. 2795.

„Dihelianthin" durch Diazotiren von Benzidindisulfosäure und Einwirkung dieser Lösung auf Dimethylanilin erhalten. Der so gewonnene Farbstoff ist ein ebenso empfindlicher, aber ein nicht empfindlicherer Indicator, als das gewöhnliche Dimethylorange, von dem er sich nicht merklich unterscheidet. Auch die dem Diäthylorange entsprechende, aus Benzidindisulfosäure und Diäthylanilin erhaltene Verbindung ähnelt jenem in jeder Beziehung.

Wt.

R. Loewy[1]) stellte im Anschlufs an die Untersuchung von Goldschmiedt und Egger[2]) über Diphtalylverbindungen Derivate des *Tetramethoxyldiphtalyls* dar. Er erhielt die *Tetramethoxyldiphtallactonsäure*, $C_{20}H_{18}O_9$, durch Behandeln von Tetramethoxyldiphtalyl (3 g) in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (2 g) in Alkohol auf dem Wasserbade und Ausfällen nach dem Erkalten mit Salzsäure und Wasser in schönen, hellgelben, bei 212° zusammensinternden und bei 284 bis 292° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform löslichen, in Wasser unlöslichen Krystallen. In Alkalien löst sich die Säure mit rothgelber Farbe und oxydirt sich die alkalische Lösung leicht an der Luft. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat. Das *Kupfersalz*, $C_{40}H_{34}O_{18}Cu$, ist ein grünlichblauer Niederschlag. *Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure*, $C_{20}H_{20}O_8$, wurde durch Erwärmen von Tetramethoxyldiphtalyl (2,7 g) mit Zink (6 g) und einer Lösung von Kaliumhydroxyd (5 g) in schneeweifsen, bei 186 bis 187° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Krystallen gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit citronengelber Farbe, welche auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Smaragdgrün übergeht. Auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure färbt sich die Lösung intensiv roth. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Ueberschufs und rothem Phosphor wird die Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure in die *Tetraoxydibenzyldicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_8$, übergeführt, welche einen gelben, krystallinischen, an der Luft in Folge von Oxydation sich grünlich färbenden, bei 300° noch nicht schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther schwerer löslichen Körper darstellt. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung. Ihre wässerige Lösung färbt sich beim Erhitzen grün. Eisenchlorid bewirkt in

[1]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 116; Monatsh. Chem. 14, 131—145. — [2]) JB. f. 1891, S. 1897 ff.

derselben eine kornblumenblaue Färbung, welche auf Zusatz einer Spur Soda in Schmutziggrün übergeht. Ammoniak, Aetzalkalien und Alkalicarbonate färben die Säure smaragdgrün; beim Schütteln an der Luft nimmt die Lösung eine tief indigoblaue Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit schön goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas Salpetersäure zuerst in Violett und dann in Roth übergeht. Das *Baryumsalz*, $C_{16}H_{12}O_8Ba.H_2O$, ist ein grünlichgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag. Das durch Behandeln von mit Chloroform verriebenem Tetramethoxyldiphtalyl mit Brom im Ueberschufs dargestellte *Tetramethoxyldiphtalyldibromid*, $C_{20}H_{16}O_8Br_2$, krystallisirt in schönen, citronengelben, seidenartigen, bei 100° sich zu zersetzen beginnenden, bei 180° sich dunkler färbenden, bei 245° erweichenden, bei 260° vollständig geschmolzenen, über 300° sublimirenden, in Chloroform, Alkohol und Benzol löslichen, in Aether und Petroläther nicht löslichen Nädelchen. In Natriumcarbonat löst es sich nicht, in Kalilauge löst es sich mit grünlicher Farbe, ebenso in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche Lösung im auffallenden Lichte tiefroth erscheint. Auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure färbt sich diese Lösung anfangs lichtblau, dann violett. Die Lösung des Körpers in Chloroform zeigt schön blaue Fluorescenz. *Tetramethoxyldiphtalylimid*, $C_{20}H_{17}NO_7$, endlich wurde durch Erhitzen von Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° als citronengelber, krystallinischer Körper erhalten, welcher bei 310° noch nicht schmilzt, in Wasser, Alkohol, Aether und Petroläther unlöslich, in Chloroform löslich ist und sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer rothgelben, roth fluorescirenden Flüssigkeit löst, deren Farbe auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein intensives Violett übergeht. Diese Färbung bleibt hier bestehen, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt, während die Farbenerscheinungen der anderen hier beschriebenen Körper auf Zusatz von Wasser zu den schwefelsauren Lösungen sofort verschwinden. *Wt.*

P. Th. Müller[1]) hat seine Untersuchung[2]) über den *Phtalocyanessigäther* fortgesetzt und weist darauf hin, dafs der von ihm früher (l. c.) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumcyanessigäther gewonnene und als weifses, gegen 175° schmelzendes Pulver beschriebene Phtalocyanessigäther in Wirklichkeit ein Gemisch zweier stereoisomerer *Phtalocyanessigäther*, $C_6H_4C_2O_2$

---

[1]) Compt. rend. 116, 760. — [2]) Daselbst 112, 1139.

$=C(-CN, -COOC_2H_5)$, ist, von denen der eine bei 140 bis 141°, der andere bei 190 bis 192° schmilzt und welche durch fractionirte Krystallisation aus Benzol und Chloroform getrennt werden können. Abgesehen von dem verschiedenen Schmelzpunkte und der ziemlich schwachen Verschiedenheit in der Löslichkeit besitzen beide Aether die gleichen Eigenschaften. Durch Ammoniak werden sie in der Kälte in symmetrisches, bei 219° schmelzendes Phtalamid und dieses weiter unter Ammoniakabgabe in symmetrisches, bei 228° schmelzendes Phtalimid und durch Kochen mit Phenylhydrazin in Benzollösung in ein bei 149° schmelzendes Dihydrazon übergeführt. Durch Lösen in Natriumcarbonat in der Kälte und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Phtalocyanessigäther in *o-carboxylirten Benzoylcyanessigäther*, $C_6H_4[-COOH, -COCH(CN)COOC_2H_5]$, verwandelt, welcher bei 121 bis 122° schmilzt und durch Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigäther zersetzt wird. Eine Reihe von Aethern dieser Verbindung erhält man direct aus dem Phtalocyanessigäther durch Behandeln mit Natriumalkoholat in einer Lösung des betreffenden Alkohols nach der Gleichung:

$$C_6H_4C_2O_2{=}C(CN)COOC_2H_5 + ROH = C_6H_4[-COOR, -COCH(CN)COOC_2H_5].$$

Der so dargestellte *Methyläther* schmilzt bei 64 bis 65°, sein *Silbersalz* ist weifs. Der Aethyläther ist flüssig, sein Silbersalz ist röthlich. Der Propyläther schmilzt bei 69 bis 70°, sein Silbersalz ist röthlich. Der Benzyläther schmilzt bei 74°. Ebenso wie der von Haller[1]) beschriebene Benzoylcyanessigäther bei der Zersetzung durch siedendes Wasser Cyanacetophenon giebt, so werden die hier beschriebenen Aether dadurch in *o-carboxylirtes Cyanacetophenon*, $C_6H_4(-COOH, -COCH_2CN)$, übergeführt, welches bei 136 bis 138° schmelzende, kleine Krystalle darstellt. Nach diesen Reactionen verhält sich das Gemisch der beiden stereoisomeren Phtalocyanessigäther einmal wie ein symmetrischer und wieder wie ein dissymmetrischer Körper. Die Darstellung und die Eigenschaften des bei der Einwirkung von 1 Mol. Phtalylchlorid auf 4 Mol. Natriumcyanessigäther sich bildenden *Phtalodicyanessigäthers* sollen später beschrieben werden. *Wt.*

Wilhelm Wislicenus[2]) berichtete über die *Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester*. Er[3]) hatte schon früher gemeinsam mit Jensen gefunden, dafs Benzaldehyd auf Oxalessigester ebenso leicht, aber in etwas anderer Weise, als wie auf

[1]) JB. f. 1885, S. 1522. — [2]) Ber. 26, 2144. — [3]) JB. f. 1892, S. 1780 ff.; Ber. 25, 3448.

Acetessigester einwirkt, indem hier nicht die Condensation unter Austritt von Wasser, sondern nach der Gleichung: $C_8H_{12}O_5 + C_7H_6O = C_{13}H_{12}O_5 + C_2H_6O$ unter Austritt von Alkohol erfolgt, und wies jetzt nach, dafs die hierbei entstehende, schon früher (l. c.) näher beschriebene Verbindung $C_{13}H_{12}O_6$ als *Ketophenylparaconsäure-Aethyläther*, $COOC_2H_5CH(-CH-COO, -CH-C_6H_5)$, aufzufassen ist. Ueber das Verhalten dieses Ketophenylparaconsäure-Aethyläthers ist noch nachzutragen, dafs er beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 At. Natrium eine weifse Natriumverbindung $C_{13}H_{11}O_5Na$ liefert. Verseift kann der Ester nicht werden, da er zu leicht in Benzaldehyd und Oxalessigsäure-Monoäthyläther [1]) zerfällt. Er addirt kein Brom und läfst sich auch nicht durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure weiter ätherificiren. Bei der in derselben Weise wie beim Oxalessigester und Methyloxalessigester [2]) ausgeführten Reduction des Ketophenylparaconsäure-Aethyläthers (5 g) mit Natriumamalgam (160 g $2^1/_2$ proc. Amalgam) wurde *Phenylparaconsäure-Aethyläther*, $COOC_2H_5-CH[-CH(OH)COO, -CH-C_6H_5]$, in feinen, weifsen, in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslichen, bei 86 bis 88° schmelzenden Nädelchen gewonnen, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt wird. Durch Kochen mit Natronlauge wird der Ester zu dem Natriumsalz der *Phenyloxyitamalsäure*, $COOH-CH[-CH(OH)COOH, -CH(OH)C_6H_5]$, verseift. Ob diese Säure im freien Zustande existirt, oder in ihr Lacton, die Phenyloxyparaconsäure, übergeht, wurde nicht untersucht. Das aus dem Natriumsalz dargestellte *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_6Ag_2$, wurde als weifses, völlig unlösliches Pulver erhalten. *Wt.*

Fr. v. Hemmelmayr. Ueber das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon [3]). — Bei der Condensation von Opiansäure mit Aceton und mit Acetophenon hat Goldschmiedt [4]) drei Ketone erhalten. Das Product aus Opiansäure und Acetophenon, das Mekoninmethylphenylketon, hat Verfasser bereits früher [5]) beschrieben. Ueber die beiden anderen Ketone, das *Mekonindimethylketon*,

$$(CH_3.O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH.CH_2CO.CH_3}_{CO}\rangle O,$$

[1]) JB. f. 1888, S. 1697 ff. — [2]) JB. f. 1891, S. 1682; f. 1892, S. 1797 ff.; Ber. 24, 3416; 25, 196. — [3]) Wien. Akad. Ber. 102, Abth. IIb, S. 404; Monatsh. Chem. 14, 390. — [4]) Monatsh. Chem. 12, 474. — [5]) Daselbst 13, 663.

und das *Dimekonindimethylketon*,

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2.CO.CH_2.CH\\ \quad\quad\rangle O \quad\quad\quad\quad O\langle \quad\quad\\ CO \quad\quad\quad\quad\quad\quad CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OCH_3)_2,$$

berichtet Verfasser, dafs sie in guter Ausbeute entstehen bei einer Temperatur von 30°. Die bei dem Mekoninmethylphenylketon beobachtete Lactonnatur suchte Verfasser auch hier festzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Keton mit überschüssigem Barytwasser $^1/_2$ Stunde gekocht. Beide Ketone gehen hierbei in die Baryumsalze der entsprechenden Oxysäuren über, aufserdem tritt eine Spaltung in die Componenten, Aceton und Opiansäure, ein. Die Oxysäure konnte nicht isolirt werden. Durch Oxydation des Mekonindimethylketons mit Permanganat in alkalischer Lösung hoffte Verfasser die Ketonsäure, die Mekoninbrenztraubensäure, zu erhalten. Es entstanden jedoch Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure. Beim Kochen des Ketons mit Bromwasser bildet sich ein *Monobrommekonindimethylketon*, das bei 124° schmilzt und aus Wasser in feinen, weifsen Nadeln krystallisirt. Das *Hydrazon* des Mekonindimethylketons entsteht beim Erhitzen des Ketons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf 130°. Schmelzp. 159 bis 160°. Ein Dihydrazon und die Oxime des Ketons konnten nicht erhalten werden. In einem Anhange kommt Verfasser auf das Dihydrazon des Mekoninmethylphenylketons [1]) zurück und berichtigt darin die Beziehungen, die bei der Beschreibung dieses Dihydrazons zu einer von V. Meyer aus einem Lacton und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung [2]) angenommen wurden. Letztere Verbindung ist ohne Austritt von Wasser, erstere dagegen unter Wasserverlust entstanden, weshalb sich Verfasser der auch von anderen Seiten geäufserten Ansicht anschliefst, dafs die Condensation mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin unter Ringschliefsung vor sich geht. *K.*

C. Pomeranz [3]) hat seine Untersuchung [4]) über das *Bergapten* fortgesetzt. Er erhielt *Nitrobergapten*, $C_{12}H_7(NO_2)O_4$, durch Behandeln von Bergapten (2 g) mit Salpetersäure (50 ccm) vom spec. Gew. 1,41. Das Bergapten wurde mit Eisessig zu einem dünnen Brei verrieben, in die durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlte Salpetersäure eingetragen, das Gemisch nach 20 Minuten in zwei Liter eiskalten Wassers gegossen, das aus-

---

[1]) Monatsh. Chem. 13, 667. — [2]) Ber. 19, 1706; 20, 401. — [3]) Monatsh. Chem. 14, 28. — [4]) JB. f. 1891, S. 1540 ff.; Wien. Akad. Ber. 100, II b, 330; Monatsh. Chem. 12, 379.

geschiedene Reactionsproduct abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält das Nitrobergapten auf diese Weise in Gestalt von hellgelben, glänzenden, prismatischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether sehr schwer, in siedendem Eisessig leicht löslichen Nadeln. Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 230° und schmilzt unter Zersetzung bei 256°. Von Kalilauge wird es erst beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe gelöst. Bei der Oxydation von Nitrobergapten mit der 20fachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 erhält man zwei Körper, einmal die in hellgelben prismatischen Nadeln krystallisirende, in heifsem Wasser schwer, in Alkalicarbonaten unter Kohlensäureentwickelung leicht lösliche, bei 200° unter Gasentwickelung schmelzende *Nitromethoxycumaroncarbonsäure*, $C_{10}H_7(NO_2)O_5$, und daneben noch eine aus kleinen, gelbrothen Kryställchen bestehende *Verbindung* $C_{10}H_7(NO_2)O_4$, welche sich über 200° zersetzt und nur schwer in heifsem Wasser, dagegen leicht in Kalilauge löst. Diese Verbindung enthält ein Sauerstoffatom weniger im Molekül als die Nitromethoxycumaroncarbonsäure, und ist somit der dieser Säure entsprechende *Aldehyd*. Kocht man Bergapten mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung, so entsteht als Hauptproduct Oxalsäure neben einer geringen Menge des eben beschriebenen Nitroaldehyds. *Wt.*

P. Biginelli[1]) berichtete über das *Condensationsproduct von Dioxymethylhydrochinon mit Acetessigäther*, *das β-Methyldioxymethyloxycumarin*, und seine Derivate. Zur Darstellung des Dioxymethylhydrochinons wurde Trimethylpyrogallol (1 Thl.) in Eisessiglösung (3 Thle.) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 (3 Thle.) nitrirt und dabei zwei Producte, in Alkohol leicht lösliches Nitrotrimethylpyrogallol und darin sehr schwer lösliches Dioxymethylchinon erhalten. Letzteres wurde mit schwefliger Säure reducirt und so das *Dioxymethylhydrochinon* in nadelförmigen, farblosen, bei 159 bis 160° schmelzenden Krystallen gewonnen. Dasselbe (10 g) geht beim Behandeln mit Acetessigäther (50 g) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (80 g) in *β-Methyldioxymethyloxycumarin*, $C_6H[-OCH_3, -OCH_3, -OH, -O, -C(CH_3)CHCO]$, über, welches in rhombischen, bei 191 bis 191,5° schmelzenden Tafeln krystallisirt und beim Behandeln mit Jodmethyl bei Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge eine *Verbindung* giebt, welche aus 2 Mol. *β*-Methyltrioxymethylcumarin

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 307.

und 1 Mol. Jodkalium besteht und die Formel $(C_{13}H_{14}O_5)_2KJ$ hat. Diese Verbindung krystallisirt in Prismen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Alkohol, so gut wie unlöslich sind, und nach Messungen von Sansoni dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}5942:1:0{,}3658$; der Winkel $\beta = 85^0\ 48'$. Beobachtete Formen sind {110}, {010}, {011} und {$\bar{1}$01}. In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Jodkalium und *β-Methyltrioxymethylcumarin*, $C_6H[-OCH_3, -OCH_3, -OCH_3, -O, -C(CH_3)CHCO]$, welches aus Wasser in langen, bei 116 bis 117° schmelzenden Nadeln, aus Alkohol in weifsen, bei 113 bis 113,5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Krystalle gehören nach Messungen von Boeris dem monoklinen System an; das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9187:1:1{,}2551$; der Winkel $\beta = 84^0\ 19'$; beobachtete Formen sind {100}, {001}, {110} und {011}. *Wt.*

P. Biginelli [1]) hat seine Untersuchung [2]) über ein *Isomeres des Fraxetins und seine Derivate* fortgesetzt. Er erhielt *β-Methyltrioxycumarin*, $C_{10}H_8O_5$, durch Erhitzen von β-Methyltrimethoxycumarin mit Jodwasserstoffsäure in geringem Ueberschufs in äufserst kleinen, weifsen, glänzenden, bei 244 bis 246° schmelzenden Blättchen. Wendet man sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure in grofsem Ueberschufs an, so entsteht anstatt des β-Methyltrioxycumarins ein anderer *Körper* von der Formel $C_{19}H_{18}O_9$ in glänzenden, weifsen, bei 253 bis 254° schmelzenden Blättchen, welche nach Untersuchungen von Sansoni dem triklinen System angehören. Es sind die Winkel $\alpha = 95^0\ 13'$, $\beta = 107^0\ 14'$, $\gamma = 101^0\ 14'$; beobachtete Formen: {100}, {001}, {010}, {111} und {1$\bar{1}$0}. Durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali (3 Mol.) und Jodmethyl (3 Mol.) wird das β-Methyltrioxymethylcumarin in zwei isomere *Tetramethoxyl-β-methylzimmtsäure-Methyläther (Trimethoxyl-β-methylcumarsäure-Methyläther)*, $C_{15}H_{20}O_6$, übergeführt, von denen der erstere glänzende, bei 77,5 bis 78° schmelzende Prismen bildet, welche nach Messungen von Boeris dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}6045:1:0{,}4590$, der Winkel $\beta = 56^0\ 29'$; beobachtete Formen: {010}, {120}, {110}, {011}, {121} und {001}. Der andere, isomere Ester schmilzt bei 67 bis 68° und nach dem Wiedererstarren bei 68 bis 69°. Er ist leichter löslich, wie der erstere und wird in nicht

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, 361. — [2]) Siehe vorstehendes Ref.

mefsbaren, langen Nadeln erhalten. Die bei der Verseifung des bei 77,5 bis 78° schmelzenden Esters entstehende *β-Methyltetraoxymethylzimmtsäure*, $C_{14}H_{18}O_6$, krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 148 bis 149°, welche nach Messungen von Boeris dem monoklinen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,7223:1:2,3075$, der Winkel $\beta = 57° 23'$; beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{\bar{4}03\}$. Die aus dem isomeren, bei 67 bis 68° schmelzenden Ester gewonnene *β-Methyltetraoxymethylzimmtsäure*, $C_{14}H_{18}O_6$, schmilzt bei 132 bis 133° und nach dem Wiedererstarren bei 133,5 bis 134,5°. Sie bildet ebenfalls Prismen, welche aber nach Messungen von Boeris dem triklinen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,7217:1:0,8834$, der Winkel $\alpha = 100° 37'$, der Winkel $\beta = 101° 29'$, der Winkel $\gamma = 61° 15'$; beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{11\bar{1}\}$ und $\{10\bar{1}\}$. Durch Behandeln mit Mineralsäuren oder auch beim Erhitzen lassen sich die beiden Säuren, eine in die andere, überführen. *Wt.*

E. Schmidt. Ueber das Hydrastin [1]. — Schmidt verwahrt sich zunächst dagegen, dafs seine Arbeiten über das *Hydrastin* durch M. Freund ignorirt werden. Für das von F. Schmidt [2] dargestellte stickstofffreie Spaltungsproduct, das als *Hydrastonsäure* bezeichnet wird, wurde endgültig die Formel $C_{20}H_{18}O_7$ sichergestellt; diese Säure ist einbasisch, ihr Natriumsalz lieferte mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{20}H_{17}NaO_6.N.OH$. Durch Einwirkung von Brom auf die Säure entsteht *Dibromhydrastonsäure*, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat *Hydrastlacton*, $C_{10}H_8O_5$, welches ein alkoholisches Hydroxyl enthält und daher leicht Acetyl- sowie Benzoylhydrastlacton bildet. Durch Oxydation des Hydrastlactons, welche analog der des Cotarnlactons verläuft, wird die zweibasische *Hydrastsäure*, $C_9H_6O_6$, erhalten, welche der Cotarnsäure direct an die Seite zu stellen ist. Die Hydrastsäure geht unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, sowie unter Einwirkung von Phosphorpentachlorid in *Dioxyphtalsäure* über, sie ist daher als *Methylendioxyphtalsäure* anzusprechen, wie das auch von M. Freund geschehen ist. Neben der Hydrastsäure entsteht bei der Oxydation des Hydrastlactons noch *Hemipinsäure*. Der schliefsliche Oxydationsprocefs der Hydrastonsäure vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{18}O_7 + 4O = C_{10}H_{10}O_6 + C_{10}H_8O_5.$$

---

[1] Arch. Pharm. **231**, 541–579. — [2] Daselbst **228**, 240.

Für die Hydrastonsäure wird die nachfolgende Formel construirt:

```
                  CH                  C.CO.OH
           O.C/  \C.CH2—CO—C/  \C.OCH3
    CH2<       II.                 I.
           O.C\  /C.CH=CH2HC\  /C.OCH3
                  CH                  CH
```

Hydroxylamin wirkt auf Hydrastin nicht ein, wogegen es bei der Einwirkung auf Methylhydrastin und Methylhydrastinhydrat ein Oxim erzeugt, welches als das Anhydrid des Oxims des Methylhydrastinhydrats anzusprechen ist. Das Methylhydrastin an sich enthält keine Carboxylgruppe, wird vielmehr bei Einwirkung von Hydroxylamin nur in das reactionsfähigere Methylhydrastinhydrat verwandelt. Methylhydrastin läfst sich leicht in Methylhydrastinhydrat verwandeln und umgekehrt. Das Methylhydrastin nimmt 2 At. Brom durch Addition auf, was beim Methylhydrastinhydrat nicht der Fall ist. Die Constitution des Methylhydrastins wird durch folgende Formel ausgedrückt:

```
                 CH          O\   OC.C
          O.C/  \C.CH—C- - - -C/  \C.OCH3
    CH2<
          O.C\  /C.CH2—CH2—HC\  /C.OCH3
                 CH       |       CH
                          N
                    CH3/   \CH3
```

E. Schmidt gelangt schliefslich für das Hydrastin zu derselben Constitutionsformel wie M. Freund [1]). Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin entsteht eine eigenthümliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$, *Acetohydrastin* genannt. Dieses nimmt 2 At. Brom durch Addition auf. Wird trockenes Hydrastinmethyljodid mit starkem Ammoniak übergossen, so entsteht *Methylhydrastamid*, $C_{22}H_{26}N_2O_6$. Wird Hydrastinmethyljodid mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entsteht *Methylhydrastimid.* Bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Hydrastin und Natronkalk wird viel Trimethylamin, Methylamin und Ammoniak erhalten nebst sehr wenig von einer sauerstoffhaltigen Base, deren chemische Natur nicht festgestellt wurde. *Ld.*

Martin Freund und F. Lutze. Zur Kenntnifs des Hydrastins. XII [2]). — Wenn man gleiche Moleküle Hydrastin und Benzyljodid in alkoholischer Lösung 20 Minuten lang erhitzt, so verbinden sie sich zu *Hydrastinbenzyljodid*, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_7H_7J$,

[1]) Ann. Chem. 271, 345. — [2]) Ber. 26, 2488—2490; vgl. JB. f. 1886, S. 1822; f. 1887, S. 2188; f. 1889, S. 2002; f. 1890, S. 2068; f. 1891, S. 2113.

das sich aus heifsem Wasser als gelblichweifse krystallinische Masse vom Schmelzp. 177° abscheidet. Das Jodid wurde mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt, die wässerige Lösung des letzteren stark concentrirt und kalt mit Silberoxyd behandelt. Das Filtrat schied beim Eindunsten im Vacuum krystallwasserhaltige Nadeln des *Hydrastinbenzylhydroxyds*, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_7H_7OH$, ab, welche bei 100° trocken werden und dann bei 194° schmelzen. Wird eine wässerige Lösung des Hydrastinbenzyljodids mit überschüssiger Kalilauge einige Zeit mäfsig erhitzt, so scheidet sich eine gelbe, klumpige Masse ab, woraus sich durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das *Benzylhydrastin*, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6$, in gelben Säulen vom Schmelzp. 135° erhalten läfst. Das *Hydrochlorid* desselben, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6 . HCl$, schmilzt getrocknet bei 224°, das *Hydrobromid*, $C_{28}H_{27}NO_6 . HBr$, bei 228°, das *Nitrat*, $C_{28}H_{27}NO_6 . HNO_3$, bei 177°. Beim Kochen von Benzylhydrastin mit starker Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des Benzylhydrasteïns als gelbliches Oel, das allmählich fest wird. Wenn dasselbe in Wasser gelöst und mit Säure neutralisirt wird, so entsteht ein weifser Niederschlag von *Benzylhydrasteïn*, $C_{28}H_{29}NO_7$, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose, an der Luft verwitternde Nadeln bildet, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 159° schmelzen. Das Benzylhydrasteïn giebt beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Hydrochlorid des Benzylhydrasteïnoximanhydrids. Das daraus mit Soda freigemachte *Benzylhydrasteïnoximanhydrid*, $C_{28}H_{28}N_2O_6$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichweifsen, bei 135° schmelzenden Nadeln. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydrastinbenzyljodid mit starkem Ammoniakwasser, so krystallisirt nach einiger Zeit das *Benzylhydrastamid*, $C_{28}H_{30}N_2O_6$, vom Schmelzp. 116° aus. Sowohl bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren, wie beim Erhitzen mit starkem Alkali geht das Amid in *Benzylhydrastimid*, $C_{28}H_{28}N_2O_5$, über, welches aus Spiritus in schwach gelben, bei 140° schmelzenden Säulen krystallisirt. Das *Hydrochlorid* des Imids, $C_{28}H_{28}N_2O_5 . HCl$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 156°. Das Benzylhydrastimid vereinigt sich als tertiäre Basis mit Halogenalkylen zu krystallisirten Additionsproducten, wovon das bei 230° schmelzende *Jodmethylat* und das bei 232° schmelzende *Jodäthylat* analysirt wurden. Bezüglich der Constitution dieser Verbindungen wird auf eine frühere Abhandlung [1]) verwiesen. *O. H.*

---

[1]) JB. f. 1892, S. 2394; Ann. Chem. 271, 311.

E. Merck. Hydrastinum bitartaricum crystallisatum [1]). — Es ist gelungen, das *Hydrastinbitartrat* in farblosen Nadeln krystallisirt darzustellen. Diese Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich und eignet sich daher gut zur Reindarstellung des *Hydrastins*. *Ld.*

M. Freund und G. B. Frankforter. Untersuchungen über das Narceïn [2]). — Um weitere Anhaltspunkte für die Constitution des *Narceïns* zu gewinnen, wurde dasselbe mit starken Alkalien behandelt, wobei wohlcharakterisirte Salze entstehen, die jedoch nicht der Anderson'schen Formel $C_{23}H_{29}NO_9$, sondern einer um 1 Mol. ärmeren entsprechen, so dafs dem Natriumsalze die Formel $C_{23}H_{26}NO_8Na$ entspricht. Die leichte Entstehung dieser Alkaliderivate veranlafste zu prüfen, ob dieselbe auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe zurückzuführen sei. Thatsächlich entstehen, wenn jene Verbindungen mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt werden, unter Esterbildung die Chlorhydrate neuer Basen, $C_{23}H_{26}RNO_8 . HCl$. Das Narceïn, so behandelt, liefert dieselben Verbindungen. Es mufste also bei Zugrundelegung der Anderson'schen Formel auch hier Wasserabspaltung angenommen werden, allein zahlreiche Analysen führten unzweifelhaft zu dem Ergebnifs, dafs dem Narceïn die Formel $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zukommt. Roser [3]) hat aus dem Jodmethylat des Narcotins durch Erhitzen eine Base erhalten, die er *Pseudonarceïn* nannte; eine neuerliche vergleichende Untersuchung hat nun gelehrt, dafs dieselbe mit dem Narceïn identisch ist. Unter Berücksichtigung der zahlreichen Ergebnisse früherer Untersuchungen und der Resultate, welche Freund und Frankforter für das Narceïn erhalten haben, stellen dieselben folgende Constitutionsformel auf:

OCH_3 | C_6H (OCH_3, $COOH$) | CO | CH_2 — C_6H ((CH_2O_2), (CH_3O)) — $CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$

[1]) Arch. Pharm. 231, 134—135; Ber. 26, Ref. 285. — [2]) Ann. Chem. 277, 20—58. — [3]) Daselbst 254, 357.

Mit dieser Formel lassen sich aber die von Claus und seinen Schülern erhaltenen Resultate nicht erklären; als die betreffenden Versuche wiederholt wurden, führten sie zu anderen Resultaten, welche diese Auffassung des Narceïns bestätigen. Der durch die Untersuchungen von Freund und Frankforter erwiesene Uebergang von Narcotin in Narceïn veranlafst die Frage, ob letzteres präexistirend im Opium vorhanden ist. Nach verschiedenen Beobachtungen mufs diese Frage bejaht werden. Der Reindarstellung des Narceïns wurde besondere Sorgfalt zugewendet, die Analyse des reinen trockenen Präparates führte zu der Formel: $C_{23}H_{27}NO_8$; von Narceïnsalzen wurden dargestellt das Kalium-, Natrium-, Baryum-, Silber-, Blei- und Kupfersalz. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf alkoholische Lösung von Narceïnnatrium entstehen Verbindungen der Form $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8 . C_2H_5J$. Von Salzen des Narceïns mit Säuren werden untersucht: das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz, das Nitrat, das Sulfat und zwei Perjodide. Von Estern wurden untersucht: Narceïnmethylester, das Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz, das Bromhydrat, Narceïnäthylester, dessen Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Bromhydrat, Jodhydrat. Die Untersuchung auf Methoxygruppen ergab deren drei im Narceïn. Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurden erhalten *Narceïnoximanhydrid* und *Narceïnoxim*; die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin lieferte *Narceïnphenylhydrazonanhydridchlorhydrat*. Durch Erhitzen von Jodmethyl und Narceïn auf 100° und Behandeln des Reactionsproductes mit Kalilauge resultirt die sogenannte *Narceonsäure*, $C_{21}H_{20}O_8$. Narceïn und Bromäthyl vereinigen sich auch nach tagelangem Erwärmen nicht. Kocht man das Alkaloid mit Benzylchlorid, so entsteht ein braunes Product, aus dem ein gut krystallisirter Körper nicht erhalten wurde. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer, sowie in saurer Lösung wurde aus dem Narceïn nur Hemipinsäure erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde aus dem Narceïn kein neues Oxydationsproduct erhalten.

Ld.

M. Freund und G. B. Frankforter in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn [1]. D. R.-P. Nr. 68419 vom 29. Mai 1892. — Erhitzt man Handelsnarceïn mit concentrirter Alkalilösung, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Alkalisalz des *Aponarceïns*, $C_{23}H_{29}NO_9 + NaOH = C_{23}H_{26}NO_8Na + 2H_2O$. Werden die wässerigen

[1] Ber. 26, Ref. 628.

Lösungen dieser Alkalisalze mit einer Säure behandelt, so bildet sich wieder unter Wasseraufnahme reines *Narceïn*, $C_{23}H_{26}NO_8Na + HCl + H_2O = C_{23}H_{29}NO_9 + NaCl$. Nimmt man jedoch die Säurebehandlung in alkoholischer Lösung vor, so entsteht je nach der Menge der zugesetzten Säure das freie Aponarceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$ (Schmelzp. 157 bis 158°) oder dessen Salz ($C_{23}H_{27}NO_8 . HCl$). *Sd.*

Aldehyde.

Farbwerke Höchst. Darstellung von Tetrabromdihydro-m-oxy-benzaldehyd [1]). D. R.-P. Nr. 68583. — Durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf die wässerige Lösung von m-Oxybenzaldehyd entsteht Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd. Er wird aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten, die eine Bisulfitverbindung bilden und sich in Soda unter Kohlensäureentwickelung lösen. Chlorcalcium und -baryum schlagen den Aldehyd aus seinen Salzlösungen gelb nieder. Er dient als Ausgangsproduct für Triphenylmethanfarbstoffe. *Ldt.*

Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall. Ueber die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaldoxim [2]). — Behandelt man Dihydrobenzaldoxim in Chloroform unter Eiskühlung mit Brom bis zur dauernden Färbung, wobei sich kein Bromwasserstoff entwickelt, entfernt das überschüssige Brom mit schwefliger Säure, so erhält man nach dem Abdunsten und Umkrystallisiren schwalbenschwanzförmige Krystalle vom Schmelzp. 122°, die in kaltem Wasser unlöslich sind und die empirische Zusammensetzung $C_7H_9NOBr_2$ haben. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht Benzaldehyd. Beim Erhitzen explodirt der Körper heftig. In Alkalien ist er unlöslich, aus seiner alkoholischen Lösung jedoch scheidet Soda unter Kohlensäureentwickelung und Bromwasserstoffabspaltung einen neuen, leicht zersetzlichen Körper aus. Aus alkoholischer Jodkaliumlösung scheidet er Jod aus. Nach all diesen Reactionen, besonders der letzten, liegt höchst wahrscheinlich das bromwasserstoffsaure Salz des Unterbromigsäureesters des Dihydrobenzaldoxims vor:

$$CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH-CH}{>}C.CH:NOBr.HBr.$$

Brom in den Kern der Verbindung einzuführen, gelang nicht. — Unterwirft man α-Benzaldoxim einer gleichen Behandlung mit Brom,

---

[1]) Ber. 26, Ref. 636. — [2]) Daselbst, S. 623—625.

ohne jedoch das Brom mit schwefliger Säure, sondern durch Abdunsten zu entfernen, so erhält man dünne, bei 80° schmelzende Prismen, welche sich als das Bromhydrat des β-Benzaldoxims erwiesen, indem Brom wahrscheinlich unter Bromwasserstoffabspaltung auf das α-Aldoxim reagirt, wodurch die Umlagerung entsteht. Die beiden Wasserstoffatome im Dihydrobenzaldoxim bewirken also ein völlig verschiedenes Verhalten der beiden Aldoxime. *Ldt.*

Ed. Bourgeois und J. Dambmann. Ueber den festen Zustand einiger Aldoxime[1]). — Wie es Franchimont[2]) und bald darauf Dunstan und Dymond[3]) gelungen ist, einige bisher nur im flüssigen Zustande bekannte Aldoxime im festen Zustande zu erhalten, so beobachteten die Verfasser, dafs *α-Benzaldoxim* als feste, krystallinische Masse erscheint, wenn es bestimmten, die völlige Reindarstellung bezweckenden Operationen unterzogen wird. α-Benzaldoxim nach Beckmann dargestellt, wurde zweimal unter stark vermindertem Drucke rectificirt, wodurch ein dauernd fest bleibendes Product entstand, das unscharf bei 30° schmolz. Wurde das Product verflüssigt und das Gefäfs mit demselben in Wasser von 27 bis 28° eingestellt, so bewirkte das Eintragen eines kleinen Krystalles von festem Benzaldoxim in dem Oele eine prächtige Krystallisation. Die Krystalle wurden durch Auspressen zwischen Fliefspapier von allem noch anhaftenden Oele befreit. Dergestalt gereinigtes Benzaldoxim krystallisirt in langen, glänzenden, harten Prismen, deren Schmelzpunkt genau bei 35° liegt, es siedet unter 14 mm Druck constant bei 117,5°. Wird β-Benzaldoxim (Schmelzp. 125°) unter stark vermindertem Druck vorsichtig erhitzt, so verwandelt es sich in die α-Modification, die plötzlich lebhaft aufkocht und unter 14 mm Druck bei 117,5° nahezu vollständig übergeht. Während α-Benzaldoxim und *Oenanthaldoxim* vollständig und das *Acetaldoxim* weitaus zum gröfsten Theile erstarren, können *Propionaldoxim* und *Isovaleraldoxim* immer nur theilweise in den festen Zustand übergeführt werden, bei dem *Isobutyraldoxim* wollte dies überhaupt nicht gelingen. Nur diejenigen Oxime bleiben dauernd fest, welche vollständig erstarren. Je schwieriger das Festwerden eintritt, um so leichter verflüssigt sich nachher der fest gewordene Antheil wieder. *Hr.*

Menotti Zenoni. Azione del β-naftolo e dell' α- e β-naftil-

[1]) Ber. 26, 2856—2861. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 10, 236. — [3]) Chem. Soc. J. 61, 470; Chem. News 65, 246 und 66, 34.

aminina sulla aldeidi nitrobenzoiche [1]). — I. o-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol. Beide Substanzen löst man in Eisessig und läfst das Gemisch derselben mit etwas Schwefelsäure mehrere Tage bei niederer Temperatur stehen. Es scheiden sich Krystalle aus, die bei 207° schmelzen. Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether und Chloroform. In verdünnten kalten Alkalien ist sie sehr wenig löslich, beim Erwärmen löst sie sich. Beim Erkalten fällt eine flockige Substanz aus, die offenbar eine Alkalinaphtolverbindung ist. Verfasser nennt das erhaltene Condensationsproduct o-Nitrobenzol-β-Dinaphtolmethan, $C_6H_4NO_2CH(C_{10}H_6OH)_2$. Erhitzt man dagegen die Eisessiglösung von o-Nitrobenzaldehyd mit β-Naphtol mit etwas concentrirter Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden, so erhält man das Oxyd

$$C_6H_4NO_2CH<{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}>O;$$

blafsgrüne Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen. II. m-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol. Man condensirt mit concentrirter Salzsäure, das erhaltene m-Nitrobenzol-β-Dinaphtomethan schmilzt bei 184°. Das Alkalisalz bildet goldgelbe Krystalle, die sich leicht zersetzen. Die Dimethylverbindung $C_6H_4NO_2CH(C_{10}H_6OCH_3CO)_2$ schmilzt bei 242°. Das Oxyd bildet silberglänzende Schüppchen vom Schmelzp. 220°. III. p-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol. Mit Salzsäure erfolgt in der Kälte keine Condensation, beim Erhitzen bildet sich das bei 260° sich zersetzende Oxyd. Wendet man Schwefelsäure als Condensationsmittel an, so entsteht ebenfalls das Oxyd. Naphtylamine und Nitrobenzaldehyde. Die Condensation erfolgt hier sofort ohne Zusatz von Säuren. Verfasser beschreibt das p-Nitrobenzal-α-Naphtylamin, das o-Nitrobenzal-α-Naphtylamin, m-Nitrobenzal-β-Naphtylamin, o-Nitrobenzal-β-Naphtylamin, p-Nitrobenzal-β-Naphtylamin. Es wurde auch versucht, zu einem zweiten Product, dem Nitrophenylhydronaphtacridin, zu gelangen:

$$C_6H_4<{CH<{C_{10}H_6NH_2 \atop C_{10}H_6NH_2} \atop NO_2} + HCl = NH_4Cl + C_{10}H_6<{NH — C_{10}H_6 \atop CH(C_6H_4NO_2)}$$

Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen. *Bru.*

Farbwerke Höchst. Darstellung von m-Amidobenzaldehyd in wässeriger saurer Lösung [2]). D. R.-P. Nr. 66241. — Die Reduction des m-Nitrobenzaldehyds mit Ferrosulfat und Schlämm-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 215—224. — [2]) Ber. 26, Ref. 261.

kreide gelingt quantitativ, wenn man seine Bisulfitverbindung anwendet. *Ldt.*

Heinrich Goldschmidt und W. H. v. Rietschoten. Ueber die isomeren o-Nitrobenzaldoxime [1]). — Die orthosubstituirten Benzantialdoxime lassen sich im Allgemeinen nach dem Beckmann'schen Verfahren (Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen. Das o-Nitrobenzaldoxim bildet eine Ausnahme von dieser Regel. Das o-Nitrobenzantialdoxim giebt Additionsproducte mit Phenyl- und p-Tolylisocyanat. Das *Carbanilido-o-nitrobenzantialdoxim*,

$$\begin{array}{r} NO_2 . C_6H_4 . \ddot{C}H \\ C_6H_5NH . CO . ON \end{array}$$

bildet weifse Kryställchen, welche unscharf bei 83° schmelzen. Das *Carbo-p-toluido-o-nitrobenzantialdoxim*,

$$\begin{array}{r} NO_2 . C_6H_4 . \ddot{C}H \\ CH_3 . C_6H_4NH . CO . ON \end{array}$$

bildet weifse Nädelchen vom Schmelzp. 139° und liefert bei Spaltung mit Natronlauge o-Nitrobenzantialdoxim, p-Toluidin und eine kleine Menge p-Ditolylharnstoff. Ein Uebergang in Derivate des Synaldoxims konnte bei Darstellung der genannten Verbindungen nicht nachgewiesen werden. — Wird in eine Lösung des Antialdoxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt nach einiger Zeit ein salzsaures Salz vom Schmelzp. 87°. Beim Eintragen desselben in Sodalösung erhält man ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime, welches bei etwa 83° schmilzt. Das den kleineren Theil des Gemenges bildende *o-Nitrobenzsynaldoxim* scheidet sich aus der warmen Benzollösung des Gemenges zuerst aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren in farblosen, zugespitzten Säulen vom Schmelzp. 136° erhalten. Das Synaldoxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Antialdoxim und lagert sich sehr leicht in das letztere um, schon durch Kochen der Benzollösung. Das Synaldoxim wurde durch seine Verbindungen mit Phenyl- und p-Tolylisocyanat charakterisirt. *Carbanilido-o-nitrobenzsynaldoxim*,

$$\begin{array}{l} NO_2 . C_6H_4 . \ddot{C}H \\ \qquad\qquad NO . CO . NHC_6H_5 \end{array}$$

bildet gelbe, in Aether sehr schwer lösliche Prismen, die bei 91° unter Gasentwickelung schmelzen. *Carbo-p-toluido-o-nitrobenzsynaldoxim*,

[1]) Ber. 26, 2100—2103.



$$NO_2 . C_6H_4 . CH \atop \quad\quad\quad\quad\quad \ddot{N}O . CO . NH . C_6H_4 . CH_3$$

bildet gelbe, zugespitzte Prismen, welche bei 93° unter Zersetzung schmelzen. — Bei Methylirung des o-Nitrobenzsynaldoxims in der Kälte mittelst Natriummethylat und Methyljodid wird als Hauptproduct der *N-Methyläther des o-Nitrobenzaldoxims*,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH . NCH_3 \atop \diagdown\!/ \atop O$$

erhalten. Derselbe bleibt bei der Wasserdampfdestillation zurück, geht beim Ausschütteln des Rückstandes mit Chloroform in Lösung und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das bald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Der Körper krystallisirt aus Aether in schönen, gelben Säulen vom Schmelzp. 92°, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in o-Nitrobenzaldehyd und N-Methylhydroxylamin gespalten und liefert durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unter Druck Methylamin. Den *O-Methyläther des o-Nitrobenzsynaldoxims*,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH \atop \quad\quad\quad\quad \ddot{N}OCH_3$$

erhält man aus dem Silbersalz des Synaldoxims, das noch feucht mit Aether und Methyljodid übergossen und 24 Stunden bei Lichtabschlufs gehalten wird. Das mit calcinirter Pottasche getrocknete Filtrat hinterläfst im Vacuum ein farbloses, dünnflüssiges, auch in Kältemischung nicht erstarrendes Oel, welches, in ätherischer Lösung mit einer kleinen Menge Salzsäure in Berührung gebracht, in einen festen, in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 58° krystallisirenden O-Methyläther des Nitrobenzantialdoxims übergeht. *Hr.*

Ernst Beckmann. Zur Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims [1]. — Der aus dem Benzsynaldoxim gewonnene Stickstoffäther, welchem die Formel

$$C_6H_5 . CH . N . C_7H_7 \atop \diagdown\!/ \atop O$$

beigelegt worden ist, geht unter der Einwirkung umlagernder Agentien in Benzylbenzamid [2] über. Dafs in dem Benzyläther eine Verbindung, welche der Formel $C_6H_5 . C(OH) : N . C_7H_7$ entspricht, nicht vorliegt, erhellt daraus, dafs beim Spalten mit Salzsäure Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin entstehen, während

[1]) Ber. 26, 2272—2285. — [2]) JB. f. 1890, S. 1078 ff.

nach gedachter Formulirung Benzoësäure und Benzylamin zu erwarten wären. Dagegen könnten die erstgenannten Spaltungsproducte aus einer Verbindung der Formel

$$C_6H_5 . C : N(OH) . C_7H_7 \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . \overset{|}{\underset{|}{C}} . N(OH)C_7H_7$$

erwartet werden. Während Versuche, ein Methyl oder ein weiteres Benzyl in den Stickstoffäther einzuführen, was bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe möglich schien, keinen Erfolg hatten, erschien es auffallend, dafs eine Anzahl anderer Substanzen, welche zum Nachweis von Hydroxylgruppen Verwendung finden, auf den Stickstoffäther lebhaft einwirken. Es erschien deshalb angezeigt, Untersuchungen darüber anzustellen, ob nicht primär Derivate des Stickstoffäthers entstehen, in welchen Säureradicale vorhanden sind. Die Bildung solcher war auch dann möglich, wenn in dem wie oben formulirten Stickstoffäther eine Einlagerung der Bestandtheile des Reagens unter Lösung der Bindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff stattfindet, wie sie z. B. bei der Behandlung mit Phenylisocyanat als wahrscheinlich angenommen ist [1]). Die ausführlich beschriebenen Versuche haben im Wesentlichen Folgendes ergeben. Die Wirkungsweise von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid ist eine bemerkenswerth verschiedene. Während Benzoylchlorid bei niedrigen und mittleren Temperaturen eine einfache Umlagerung selbst sehr grofser Mengen Stickstoffäther in Benzylbenzamid bewerkstelligt, beim Sieden ohne Lösungsmittel aber dieses weiterhin benzoylirt und in Benzyldibenzamid verwandelt, wirkt Benzoësäureanhydrid bei niederen Temperaturen anscheinend nicht ein, bei höheren von 120 bis 180° aber bildet sich sofort Benzyldibenzamid, welches bei Siedetemperatur des Gemisches in Benzylbenzamid übergeht. Das *Benzyldibenzamid*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . N . C_7H_7 \\ \qquad\qquad\quad COC_6H_5 \end{array}$$

schmilzt bei 107 bis 108°. Beim Erhitzen bildet es eine blaue Flüssigkeit, welche mit pfirsichblüthrothem Dampfe sich verflüchtigt und an den kälteren Theilen des Gefäfses sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit condensirt. Die blaue, alkoholische Lösung des Körpers wird auf Zusatz von Säuren grün und durch Reductionsmittel entfärbt. Beim Uebergiefsen mit Natriumalkoholat bildet sich Aethylbenzoat und Benzylbenzamid. Das Benzyldibenzamid entsteht auch beim Kochen des Benzylbenzamids mit Benzoylchlorid. Acetylchlorid bewirkt selbst in äufserst

[1]) Dieser JB., S. 1422.

geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umlagerung des Stickstoffäthers. Mit Essigsäureanhydrid erfolgt diese Umlagerung leichter als mit Benzoësäureanhydrid. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde nur Benzylbenzamid als Umlagerungsproduct beobachtet. Gefrierversuche deuteten jedoch darauf hin, dafs nebenher eine Acetylverbindung entsteht. Dieselbe kann durch Behandlung des Reactionsproductes mit Sodalösung und Aether isolirt werden. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das ölige *Acetylbenzylbenzamid*, welches wie das Benzyldibenzamid beim Erhitzen einen blauen Farbstoff liefert. Auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid vermögen grofse Mengen des Stickstoffäthers in Benzylbenzamid umzulagern. Salzsäuregas führt den in Benzol gelösten Stickstoffäther in das Hydrochlorid über, bewirkt aber selbst bei Siedehitze der Lösung keine Umlagerung. Wird die mit Salzsäure gesättigte Lösung in Eisessig im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man neben dem Hydrochlorid des unveränderten N-Aethers das Hydrochlorid des β-Benzylhydroxylamins, nicht aber Benzylbenzamid. Bei allen den besprochenen Umlagerungen gelang es nicht, das durch Anlagerung entstehende hypothetische labile Zwischenproduct zu fassen. Dafs es dennoch leicht zu einer Addition von Säurechlorid oder zu einer Substitution kommt, beweisen die folgenden Versuche, bei denen neben der Wirkung des Säurechlorids der Einflufs von Wasser sich bethätigt. Man schüttelt das N-Benzylbenzaldoxim mit der 15fachen Menge Aether und fügt die molekulare Menge von Benzoylchlorid hinzu. Die zunächst auftretende Abscheidung besteht aus dem Hydrochlorid des Stickstoffbenzyläthers vom Schmelzp. 147°, giefst man aber von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther hinzu und läfst an der Luft verdunsten, so fällt ein weiteres Hydrochlorid vom gleichen Schmelzpunkt aus, welches indessen mit dem ersten nicht identisch ist. Bei Behandlung mit Sodalösung entsteht aus demselben ein Oel, welches bei —15° nicht fest wurde und sich als *α-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*,

$$\begin{array}{l} H.N.C_7H_7 \\ \quad\;\, O.CO.C_6H_5 \end{array}$$

ausgewiesen hat. In demselben liegt das erste Hydroxylaminderivat vor, welches trotz eines substitutionsfähigen Wasserstoffs am Stickstoff den Säurerest in der Hydroxylgruppe enthält. Molekulargewicht: gef. 216, 220; ber. 227. Beim Uebergiefsen des Oels mit einer Lösung von Natrium in Alkohol tritt der

Geruch von Benzoësäureester auf und aus der wässerigen Lösung kann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoësäure extrahirt werden. Aus der alkalischen Flüssigkeit geht im Wasserstoffstrom β-Benzylhydroxylamin über. Zu analogen Resultaten führt die Behandlung mit Salzsäure. Beim Erhitzen des Oeles mit Benzoylchlorid bis zum Sieden erhält man einen in tafelförmigen Gebilden krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 96 bis 97°, welcher sich als identisch mit *Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin*

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.\dot{N}.C_7H_7 \\ \qquad\quad O.CO.C_6H_5 \end{array}$$

erwies. Uebergiefst man diese Substanz mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, so tritt sofort der Geruch nach Aethylbenzoat auf. Durch Zusatz von Wasser entsteht eine klare Lösung, welche beim Einleiten von Kohlensäure eine krystallinische Fällung liefert, die aus Benzol in schneeweifsen Nadeln vom Schmelzp. 106° erhalten wird. Dieselbe ist das *β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin* und ist mit der obigen öligen Verbindung isomer. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blutroth.

Da der N-Benzyläther ein beständiges Hydrochlorid liefert und selbst beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nur schwierig in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin zerfällt, so mufs angenommen werden, dafs zunächst eine Anlagerung von Benzoylchlorid stattfindet und der dadurch gelockerte Molekularcomplex der spaltenden Wirkung des Wassers anheimfällt:

$$C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{CH.N}C_7H_7 + C_6H_5COCl = C_6H_5.\underset{Cl}{\dot{C}H}.\underset{OCO.C_6H_5}{\dot{N}}C_7H_7$$

$$C_6H_5.\underset{Cl}{\dot{C}H}.\underset{O.COC_6H_5}{\dot{N}}.C_7H_7 + H_2O = HCl + C_6H_5.\underset{O}{\ddot{C}H} + H\underset{OCOC_6H_5}{\dot{N}}.C_7H_7$$

In ganz analoger Weise wie Benzoylchlorid wirkt Acetylchlorid auf den N-Benzyläther in ätherischer Lösung. Auf Zusatz von Petroläther und Abdunsten an der Luft entsteht eine reichliche Abscheidung eines Hydrochlorids, welches bei 105 bis 110° schmilzt. Sodalösung macht daraus ein Oel frei, welches als *α-Acetyl-β-benzylhydroxylamin* zu betrachten ist. Aus diesem entsteht durch Kochen mit Acetylchlorid *Diacetyl-β-benzylhydroxylamin*, ein Oel, aus welchem durch Natrium in Alkohol eine in briefcouvertähnlichen Tafeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 124° gebildet wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3CO.\dot{N}C_7H_7 \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Das *β-Acetyl-β-benzylhydroxylamin* wird wie die entsprechende Benzoylverbindung in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. *Hr.*

Ernst Beckmann. Darstellung einiger Säurederivate des β-Benzylhydroxylamins [1]). — *Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin* läfst sich in einfachster Weise gewinnen, wenn man bei Gegenwart von wässeriger Alkalilauge β-Benzylhydroxylamin und Benzoylchlorid auf einander wirken läfst. Ebenso wird das erwähnte *β-β-Benzoylbenzylhydroxylamin* erhalten, wenn β-Benzylhydroxylaminhydrochlorid (2 Mol.) bei Gegenwart wasserhaltigen Aethers mit Natriumbicarbonat versetzt, und die zuvor mit schwefelsaurem Natron getrocknete ätherische Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid vermischt wird. Die Verbindung scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. *α-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $\overset{HNC_7H_7}{\underset{OCOC_6H_5}{\vdots}}$, entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim bei Anwesenheit von Wasser. Von den beiden vorher erwähnten Körpern unterscheidet sich dieses Hydroxylaminderivat durch seinen basischen Charakter; es wird durch gasförmige Salzsäure aus der ätherischen Lösung als Hydrochlorid vom Schmelzp. 147° gefällt. Ebenso wurden die entsprechenden Acetylderivate dargestellt. *Diacetyl-β-benzylhydroxylamin* ist ein leicht flüssiges Oel und entsteht durch mehrstündiges Kochen von Benzylhydroxylaminchlorhydrat mit Acetylchlorid. *β-β-Acetylbenzylhydroxylamin* entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol. Es bildet briefcouvertähnliche Tafeln vom Schmelzp. 124°, löst sich in Natronlauge und wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. *α-Acetyl-β-benzylhydroxylamin* entsteht in analoger Weise wie das Benzoylderivat. Salzsäure fällt aus der ätherischen Lösung sofort das Hydrochlorid vom Schmelzp. 102 bis 103°. *Hr.*

Ernst Beckmann und Ernst Fellrath. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim [2]). — Den aus den beiden Benzaldoximen durch Einwirkung von Benzylchlorid entstehenden Benzyläthern, welche auch aus dem α- und β-Benzylhydroxylamin durch Condensation mit Benzaldehyd erhalten werden konnten, hatte Beckmann [3]) die folgenden Formeln beigelegt:

---

[1]) Ber. 26, 2631—2634. — [2]) Ann. Chem. 273, 1—30. — [3]) JB. f. 1889, S. 1159.

$C_6H_5.CH:NOC_7H_7$ und $C_6H_5.CH.NC_7H_7$ (mit O-Brücke)

Flüssige α-Verbindung

Feste β-Verbindung
N-Benzylbenzaldoxim

Nach obiger Formulirung ist in dem festen Benzyläther ein Hydroxylwasserstoffatom nicht angenommen. Da eine Anlagerung von 1 Mol. Phenylisocyanat an 1 Mol. des Aethers stattfindet[1]) und Goldschmidt[2]) dabei die Entstehung von zwei Körpern beobachtet hat, so mufs die nähere Untersuchung der entstehenden Verbindungen entweder zu einer neuen, die Hydroxylgruppe enthaltenden Formel für das feste Benzylbenzaldoxim führen oder Aufschlufs über eine neue Reaction des Phenylisocyanates geben. Dem erwähnten Anlagerungsproduct vom Schmelzp. 122° hat Beckmann die Formel

$$C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5$$
$$O—CO—NC_6H_5$$

beigelegt, weil die Substanz beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak reichlich Benzylidenanilin bildet. Beim Erwärmen mit Natriumalkoholat spaltet sich 1 Mol. Kohlenstoffdioxyd ab und der entstehende Körper ist nach der Formel

$$C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5$$
$$NC_6H_5$$

zusammengesetzt. Dieser sauerstofffreie Körper, welcher aus Alkohol in garbenförmig vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 100° krystallisirt, ist indessen *Benzylphenylbenzenylamidin*,

$$C_6H_5.C{<}^{NH.CH_2C_6H_5}_{NC_6H_5}$$

Dies wird bewiesen durch die Synthese dieser Base aus Benzanilidimidchlorid (1 Mol.) und Benzylamin (2 Mol.). Das entstehende Product hat denselben Schmelzp. 100° und dasselbe Molekulargewicht (gef. 288, 295, ber. 286). Analoge Basen wurden durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf o-Toluidin und Benzylanilin erhalten, nämlich *o-Tolylphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5.C(NC_6H_5)NHC_7H_7$, Nädelchen vom Schmelzp. 110°, bezw. *Phenylbenzylphenylbenzenylamidin*,

$$C_6H_5.C(NC_6H_5)N{<}^{C_6H_5}_{CH_2C_6H_5},$$

(Schmelzp. 111°). Dafs diese drei durch Synthesen erhaltenen Basen wirklich Amidine und keine Tetrahydrochinazolinderivate

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1078. — [2]) JB. f. 1890, S. 1084.

sind, wurde durch ihr Verhalten gegenüber Reductionsmitteln bewiesen, da die Toluidinverbindung bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung o-Toluidin und Benzylanilin lieferte, welche durch ihre Phenylsulfonverbindungen nachgewiesen wurden. Die Benzylanilinverbindung lieferte bei gleicher Behandlung ausschliefslich Benzylanilin. Sowohl die synthetisch mit Benzylamin erhaltene als auch die aus dem Carbanilidoproduct erhaltene Base lieferten bei der Reduction Benzylamin, Benzylanilin und Anilin. Methylbenzanilin giebt mit Benzanilidchlorid *Benzylmethylphenylbenzenylamidin* (Base II.), $C_6H_5.C(NC_6H_5)N(CH_3)C_7H_7$, vom Schmelzp. 67°, welches isomer ist mit dem durch Methylirung des aus dem Carbanilidoproduct erhältlichen *Phenylmethylbenzylbenzenylamidins* (Base I.), $C_6H_5C.N(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)$, vom Schmelzp. 90,5°. Diese Base I. wird durch Reduction in Dibenzylamin und Methylanilin, durch Salzsäure in Benzoësäure, Methylanilin und Benzylamin zerlegt, während die Base II. durch Reduction in Benzylanilin und Methylbenzylamin, durch Salzsäure in Benzoësäure, Anilin und Methylbenzylamin gespalten wird. Durch Anlagerung von Brom wird aus der Base I. die Verbindung $C_{21}H_{19}N_2Br.HBr$ erhalten, welche das Hydrobromid eines einfach bromirten Körpers darstellt. Das nach Abspaltung von 1 Mol. HBr entstandene Product stellt schön opalisirende, bei 102° schmelzende Blättchen dar. Das substituirende Brom ist wahrscheinlich nicht in einen Phenylkern eingetreten. Die Constitution des eingangs erwähnten Carbanilidoproductes, aus welchem durch Abspaltung das Benzylphenylbenzenylamidin entsteht, ist entsprechend der Formelgleichung bestätigt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O.CO—N.C_6H_5 \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.NH.C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NC_6H_5 \end{array}$$

Der nach Goldschmidt bei Einwirkung von Phenylisocyanat auf das N-Benzylbenzaldoxim entstehende, bei 167° schmelzende Körper konnte trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. *Hr.*

Walter Dollfus. Berichtigung über Hydrozimmtaldoxim [1]). — Der von dem Verfasser gelegentlich seiner Veröffentlichung über die Aldoxime [2]) beschriebene Hydrozimmtaldehyd, welcher nach den Angaben von Etard [3]) durch Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid erhalten worden war, ist, wie v. Miller [4])

---

[1]) Ber. 26, 1970—1972. — [2]) Ber. 25, 1908. — [3]) JB. f. 1878, S. 319; f. 1881, S. 234. — [4]) JB. f. 1890, S. 1294.

nachgewiesen hat, nicht Hydrozimmtaldehyd, sondern das isomere Benzylmethylketon. Das beschriebene Hydrozimmtaldoxim ist demnach das isomere Benzylmethylketoxim. Das wirkliche *Hydrozimmtaldoxim*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:NOH$, bildet sich beim Digeriren von Hydrozimmtaldehyd mit alkalischer Hydroxylaminlösung und krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen Prismen vom Schmelzp. 93 bis 94,5°. Ein Acetat vermag das Oxim im Gegensatz zum Zimmtaldoxim nicht zu bilden. Vielmehr geht es bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid sofort in *Hydrozimmtsäurenitril* über. *Hr.*

Ernst Beckmann. Zur Kenntnifs des Salicylaldoxims [1]. — Nach Versuchen von Claisen [2] geht Salicylaldoxim beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr in Salicylamid über. Diese Angabe wurde bestätigt. Es tritt jedoch die Bildung des Amids nicht ein, wenn man mit Acetylchlorid am Rückflufskühler auf dem Wasserbade kocht, so dafs die entstehende Salzsäure entweichen kann. Es bildet sich hierbei die Acetverbindung des Salicylnitrils in Form eines Oeles, dessen ätherische Lösung nach dem Schütteln mit Sodalösung Salicylnitril vom Schmelzp. 92° hinterläfst. In gleicher Weise bildet sich diese Acetverbindung, wenn man das Oxim mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückflufskühler kocht. Wird Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid über der Flamme erhitzt, so erfolgt lebhafte Reaction und aus der fest werdenden Masse lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge und Aether Nadeln vom Schmelzp. 105° gewinnen, welche sich als *Benzoylsalicylnitril*, $C_6H_4<^{CN}_{OCOC_6H_5}$, ausweisen. Dafs die Hydroxylgruppe des Kerns benzoylirt ist, folgt daraus, dafs die Substanz mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Natriumalkoholat spaltet sofort den Benzoësäurerest als Aethylbenzoat ab. Zu dem beschriebenen Product gelangt man auch durch Benzoylirung des Salicylnitrils. Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Salicylaldoxim kann auf einer früheren Stufe festgehalten werden, wenn die Lösung des Oxims im Chlorid, welche alsbald Krystalle des Salicylaldoximhydrochlorids (Schmelzp. 152 bis 153°) abscheidet, bis auf 60° erwärmt wird. Hierbei lösen sich die Krystalle unter reichlicher Salzsäureentwickelung auf. Wird nunmehr mit Aether aufgenommen, so hinterläfst derselbe beim Verdunsten schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 117°. Diese sind *Oximidobenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_4<^{CHNOCOC_6H_5}_{OH}$,

---

[1] Ber. 26, 2621—2631. — [2] Ber. 24, 138.

Molekulargewicht 253, 243, 249 (ber. 241). Die Substanz krystallisirt aus Eisessig in stark glänzenden, glimmerartigen, dünnen Blättchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün, auf Wasserzusatz braunroth gefärbt. Natronlauge löst den Körper erst beim Erwärmen, durch Behandlung mit Natriumalkoholat wird Salicylaldoxim regenerirt. Erhitzen der Substanz für sich liefert Salicylnitril, Erhitzen mit Benzoylchlorid das oben erwähnte benzoylirte Salicylnitril. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs bei der erwähnten Nitrilbildung zunächst eine Benzoylirung der Oximidogruppe stattfindet und das Nitril durch Austritt von Benzoësäure entsteht. Das isomere *Phenolbenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:NOH\\OCOC_6H_5\end{smallmatrix}$, wird aus Benzoylsalicylaldehyd und Hydroxylamin gewonnen. Aus Aether und Ligroin bildet dasselbe röthliche Krystallnadeln, welche durch Waschen mit Benzol auf einer Thonplatte weifs werden und bei 130° schmelzen. Molekulargewicht 251, 252 (ber. 241). *Dibenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHNOCOC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{smallmatrix}$, bildet sich beim Schütteln von Salicylaldoxim (1 Thl.) in 10proc. Natronlauge (10 Thle.) gelöst mit Benzoylchlorid (2 Thle.). Die abgeschiedene feste Verbindung wird aus heifsem Alkohol in zarten Nädelchen erhalten, welche bei 126° schmelzen. Molekulargewicht 373, 376, 371 (ber. 345). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus den vorbeschriebenen, einfach benzoylirten Salicylaldoximen durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid. — Die Benzylirung des Salicylaldoxims nach Japp und Klingemann[1]) ergab aufser dem einfach in der Oximgruppe benzylirten Product eine aus der Mutterlauge allmählich fest werdende Substanz, welche bei 34° schmilzt und nach ihrem Molekulargewichte (gef. 303, 313, ber. 317) das *Dibenzylsalicylaldoxim*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHNOC_7H_7\\OC_7H_7\end{smallmatrix}$, ist. — Auf Oximidobenzylsalicylaldoxim wirkt Benzoylchlorid erst beim Erhitzen ein. Kocht man mehrere Stunden mit einem geringen Ueberschufs des Chlorids, so bilden sich nach dem Erkalten concentrisch angeordnete Nadeln, welche bei 47° schmelzen. Die entstandene Benzoylverbindung ist der *O-Benzyläther* des *Phenolbenzoylsalicylaldoxims*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHNOC_7H_7\\OCOC_6H_5\end{smallmatrix}$. Molekulargewicht 325, 330 (ber. 331). Eine Umlagerung des Benzyläthers konnte nicht bewirkt werden. Bringt man den früher[2]) beschriebenen Stickstoffbenzyl-

[1]) Ann. Chem. 247, 201. — [2]) JB. f. 1890, S. 1077.

äther des Salicylaldoxims mit einem Ueberschufs (4 Mol.) von Benzylchlorid zusammen und erwärmt gelinde, so findet unter Aufschäumen Salzsäureentwickelung statt. Aus der ätherischen Lösung scheidet Petroläther einen weifsen Körper ab, der durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Nädelchen vom Schmelzp. 114° übergeht. Derselbe ist *Benzoylbenzylsalicylamid*, $C_6H_4 < {CONHC_7H_7 \atop OCOC_6H_5}$. Molekulargewicht 341, 356, 351, 362 (ber. 331). Es hat demnach Umlagerung stattgefunden, wie dadurch bewiesen wird, dafs die Substanz auf Zusatz von Natrium in Alkohol Aethylbenzoat und *Benzylsalicylamid*, $C_6H_4 < {CONHC_7H_7 \atop OH}$, liefert, welches aus Aether in rechteckigen Täfelchen vom Schmelzp. 134° gewonnen wird. Dasselbe giebt rothviolette Färbung mit Eisenchlorid und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° Phenol neben salzsaurem Benzylamin. In gleicher Weise giebt Acetylchlorid mit dem Stickstoffäther die analoge Acetylverbindung, *Acetylbenzylsalicylamid*, $C_6H_4 < {CONHC_7H_7 \atop OCOCH_3}$, welches aus Aether weifse, watteartige Nädelchen vom Schmelzp. 102° bildet und beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Benzylsalicylamid liefert. Dasselbe Product läfst sich mit Hülfe von Essigsäureanhydrid darstellen. Das wirkliche *Benzoylderivat* des *Stickstoffbenzylsalicylaldoxims* kann erhalten werden durch Behandlung des oben beschriebenen Benzoylsalicylaldoxims mit β-Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von Natriumcarbonat. Das Reactionsproduct bildet aus Alkohol oder Benzol weifse Nadeln vom Schmelzp. 150°. 15 Minuten dauerndes Kochen mit 10proc. Natronlauge spaltet die Verbindung in Benzoësäure und Stickstoffbenzylsalicylaldoxim. Behandelt man dieses Benzoylderivat mit Benzoylchlorid bei Siedehitze, so erfolgt auch hier Umlagerung unter Entstehung der früher erwähnten Benzoylderivate des Benzylsalicylamids. Um die Phenolhydroxylgruppe des Stickstoffäthers, ohne dessen gleichzeitige Umlagerung, zu benzoyliren, wurde nach der Methode von Schotten und Baumann Benzoylchlorid zur alkalischen Lösung des Stickstoffäthers gegeben. Das hierbei entstehende Oel geht beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung langsam in drusenförmig angeordnete Täfelchen vom Schmelzp. 96 bis 97° über. Dieser Körper ist das *Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle OCOC_6H_5}{\overset{}{N}}.C_7H_7$. Bei der Verseifung der Substanz mit Natrium und Alkohol entsteht nicht

der erwartete Stickstoffäther, sondern *β-β-Benzoylbenzylhydroxylamin*, $\underset{\dot{O}H}{C_6H_5CO.N.C_7H_7}$, welches aus Aether und Benzol in Nadeln krystallisirt und bei 106 bis 107° schmilzt. Aus dem zuletzt erwähnten Körper entsteht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130° neben β-Benzylhydroxylamin nur Benzoësäure. Der bei Behandlung des N-Benzylsalicylaldoxims mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung sich abspielende Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.NC_7H_7 \\ \diagdown O \diagup \\ OH\end{matrix}\right. + 3\,NaOH + 2\,C_6H_5COCl$$

$$= \underset{\text{Natriumsalicylaldehyd}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO \\ ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\dot{O}COC_6H_5}{C_6H_5CO.N.C_7H_7} + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

Die Bildung von Natriumsalicylaldehyd ist noch durch einen besonderen Versuch erwiesen worden. *Hr.*

Nach Messungen von F. Stoeber[1]) krystallisirt der *Disalicylaldehyd*, $C_{14}H_{10}O_3$, monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}7143:1:1{,}6612$; der Winkel $\beta = 58^0\,51'$. Beobachtete Formen sind $p = \{\bar{1}11\} + P$, $o = \{111\} + P$; gemessene Winkel: $(111):(11\bar{1}) = 37^0\,16'$; $(111):(\bar{1}11) = 107^0\,11'$; $(1\bar{1}\bar{1}):(11\bar{1}) = 70^0\,48'$; $(111):(1\bar{1}1) = 51^0\,34'$; $(11\bar{1}):(\bar{1}11) = 109^0\,11'$; $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 72^0\,48'$. An einzelnen Krystallen sind die beiden Pyramiden im Gleichgewicht ausgebildet; andere zeigen die Pyramide $+P$ als kurzes Prisma, und wieder andere sind parallel der Kante $(111):(1\bar{1}1)$ lang prismatisch. Die Flächen von $-P$ sind stark glänzend, zeigen aber, besonders an den grofsen Krystallen, nicht selten kleine, wellige Unebenheiten; $+P$ ist weniger glänzend, im Allgemeinen aber vollkommener eben als $-P$. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. *Wt.*

Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten. Ueber das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate[2]). — Den Antialdoximen, welche sich von fünfgliedrigen Ringsystemen ableiten, dem Furfurantialdoxim und dem Thiophenantialdoxim, kommt, wie Goldschmidt und Zanoli[3]) beobachtet haben, die Eigenthümlichkeit zu, dafs sie bei der Addition der *Homologen* des Phenylisocyanats (nicht bei der Addition dieses

[1]) Zeitschr. Kryst. 21, 342. — [2]) Ber. 26, 2087—2100. — [3]) Ber. 25, 2573.

Körpers selbst) ihre Configuration ändern und Derivate der Synaldoxime liefern. Es wurde deshalb untersucht, ob nicht auch vom Benzol derivirende Antialdoxime dieses auffällige Verhalten zeigen. Das Resultat dieser Untersuchung war, dafs der Uebergang eines Antialdoxims in das isomere Synaldoxim durch Verbindung mit einem Homologen des Phenylcyanates auch in der Benzolreihe möglich ist, allerdings wurde bisher diese Erscheinung nur an der Combination p-Anisantialdoxim-p-tolylcyanat beobachtet. — Der von Beckmann[1]) beobachtete Uebergang des Additionsproductes von Phenylcyanat und Benzsynaldoxim beim Umkrystallisiren aus warmem Aether in eine isomere Verbindung, welche gleichfalls ein Derivat des Synaldoxims ist, läfst sich bei den meisten Additionsproducten von Isocyanaten an Synaldoxime nachweisen. Diese Art von Isomerie ist jedoch nicht auf die Synaldoxime beschränkt, da auch das m-Nitrobenzantialdoxim bei Einwirkung von Phenyl- sowie von p-Tolylcyanat je zwei Additionsproducte liefert. a) Die *p-Anisaldoxime.* Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf eine ätherische Lösung von p-Anissynaldoxim scheidet sich das *erste Carbanilido*product,

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH \\ \quad\quad\ddot{N}OCONH.C_6H_5 \end{array},$$

in hellgelben, bei 80° schmelzenden Blättchen aus. Bei der rasch verlaufenden Spaltung des Körpers mit kalter, 5proc. Natronlauge wurde viel Diphenylharnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim erhalten. Das *zweite Carbanilidoproduct* entsteht beim Umkrystallisiren der zuerst entstehenden Verbindung aus warmem Aether. Es bildet weifse, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 82° unter Gasentwickelung schmelzen. Bei der Spaltung mit Natronlauge wurde neben sehr wenig Diphenylharnstoff, Anissäurenitril in grofser Menge, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim beobachtet. Das *Carbanilido-p-anisantialdoxim,*

$$\begin{array}{r} CH_3O.C_6H_4.CH \\ C_6H_5.NH.CO.O\ddot{N} \end{array},$$

aus den Componenten in Benzollösung in der Wärme erhalten, scheint nur in einer Modification zu bestehen; es bildet zu Rosetten vereinigte, weifse Nadeln vom Schmelzp. 103°. Das *erste Carbo-o-toluido-p-anissynaldoxim,*

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH \\ \quad\quad\ddot{N}OCO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array},$$

fällt auf Zusatz der berechneten Menge o-Tolylcyanat zu einer ätherischen Lösung des

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1078.

p-Anissynaldoxims als ein grünlichweifser, aus flachen Prismen bestehender Niederschlag, der bei 81° schmilzt. Durch Erwärmen mit Aether geht die Verbindung in das *zweite Carbo-o-toluido-product* über, das in weifsen, dendritisch verzweigten Nädelchen vom Schmelzp. 98° krystallisirt. Das *Carbo-o-toluido-p-anisantialdoxim* bildet weifse, verzweigte Nädelchen vom Schmelzp. 127°; dasselbe konnte nicht in einer isomeren Modification erhalten werden. Das *erste Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim* stellt einen aus hellgelben, schief abgeschnittenen, durchsichtigen Prismen bestehenden Niederschlag dar, der beim Erhitzen im Schmelzrohr zwischen 70 und 80° weifs wird und bei 106° unter Gasentwickelung schmilzt. Beim Kochen mit Aether entsteht das *zweite Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim*, das in langen, haarfeinen, drusenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt, welche bei 106° unter Zersetzung schmelzen. Die ätherische Lösung des p-Anisantialdoxims färbt sich auf Zusatz der berechneten Menge p-Tolylcyanat gelb und es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, über welchem sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge weifse Säulen bilden. Um den gelben Körper rein zu erhalten, wurde sofort nach dessen Entstehen abfiltrirt. Derselbe erwies sich, obgleich vom Antialdoxim ausgegangen war, durch alle seine Eigenschaften als das erste Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim und konnte durch Kochen in die zweite isomere Verbindung übergeführt werden. Bei Spaltung des Körpers mit Natronlauge konnte neben p-Ditolylharnstoff, p-Toluidin, Anissäurenitril viel Anissynaldoxim nachgewiesen werden. Aus der Mutterlauge des gelben Niederschlages schieden sich beim Eindunsten weifse, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 126° schmelzende Säulen aus. Dieser Körper ist das *Carbo-p-toluido-p-anisantialdoxim*, da unter seinen Spaltungsproducten mit Natronlauge das p-Anisantialdoxim nachgewiesen werden konnte. Die gleichzeitig entstehenden Einwirkungsproducte des p-Tolylcyanats auf das p-Anisantialdoxim treten in wechselnden Mengenverhältnissen auf. Wird die Lösung des Oxims zum Sieden erhitzt, so entsteht nur der Abkömmling des Antialdoxims, je concentrirter die Lösung ist, desto leichter erfolgt die Bildung des gelben Synaldoximderivates. b) o-Anisantialdoxim. Das *Carbanilido-o-anisantialdoxim* [1]) kann nur in *einer* Modification erhalten werden. Das *Carbo-o-toluido-o-anisantialdoxim* scheidet sich in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 106° aus, wenn gleiche Molekeln Oxim

[1]) Goldschmidt und Ernst, JB. f. 1890, S. 1084 ff.

und o-Tolylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt werden. Ein gleichzeitig entstehendes, nicht näher untersuchtes Oel ist vermuthlich ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Körpers. Das *Carbo-p-toluido-o-anisantialdoxim* bildet farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzp. 131° und liefert bei der Spaltung mit Natronlauge neben p-Ditolylharnstoff und p-Toluidin das gewöhnliche o-Anisantialdoxim. c) Die Cuminaldoxime. Bei der Untersuchung des Cuminantialdoxims konnten weder isomere Carbanilidoproducte, noch auch der Uebergang in ein Derivat des Synaldoxims wahrgenommen werden. Folgende Additionsproducte wurden dargestellt: *Carbanilidocuminantialdoxim*, farblose, dicke Prismen vom Schmelzp. 89°. *Carbo-o-toluidocuminantialdoxim*, undeutlich ausgebildete Nädelchen, die bei 70° schmelzen. *Carbo-p-toluidocuminantialdoxim*, weifse Täfelchen vom Schmelzp. 115°. Das *erste Carbo-p-toluidocuminsynaldoxim* bildet hellgelbe Nädelchen, wird bei 70 bis 75° farblos und schmilzt bei 113°. Beim Umkrystallisiren aus warmem Aether entsteht das *zweite Carbo-p-toluidocuminsynaldoxim*, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 120°. d) Die p-Nitrobenzaldoxime. Auch das p-Nitrobenzantialdoxim gab weder isomere Additionsproducte mit Cyanaten, noch liefert es mit den Homologen des Phenylcyanates Derivate des Synaldoxims. Die Verbindungen der beiden p-Nitrobenzaldoxime mit Phenylcyanat sind schon früher beschrieben worden [1]. *Carbo-o-toluido-p-nitrobenzantialdoxim* bildet gelbliche Nadeln, welche bei ungefähr 183° schmelzen. *Carbo-p-toluido-p-nitrobenzantialdoxim*, gelbliche, dünne Nädelchen vom Schmelzp. 154°. *Carbo-o-toluido-p-nitrobenzsynaldoxim*, gelbe, rhombische, in Aether sehr schwer lösliche Tafeln. Der Körper beginnt bei 100° sich zu zersetzen und schmilzt bei ungefähr 185° unter Aufschäumen. *Carbo-p-toluido-p-nitrobenzsynaldoxim*, durchsichtige, hellgelbe Blättchen, welche bei ungefähr 176° unter Aufschäumen schmelzen. e) Die m-Nitrobenzaldoxime. Die Anlagerungsproducte von Phenylcyanat und p-Tolylcyanat an m-Nitrobenzantialdoxim treten in zwei isomeren Modificationen auf, wie dies bezüglich mehrerer Synaldoxime bereits bekannt ist. Bezüglich der Erklärungsversuche dieser eigenartigen Isomerie wird auf die Abhandlung verwiesen. Das *Carbanilido-m-nitrobenzantialdoxim* wird in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 105° erhalten. Der Körper läfst sich aus warmem Alkohol unverändert umkrystalli-

---

[1] Goldschmidt u. Kjellin, Ber. **24**, 2547.

siren, bei längerem Kochen mit Alkohol wird er jedoch in die bei 139° schmelzende, in Gestalt kleiner, gelber, zugespitzter Nädelchen auftretende isomere Modification umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erleidet der bei 105° schmelzende Körper beim Kochen mit Benzol, sowie beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung. Der bei 139° schmelzende Körper konnte direct erhalten werden, wenn äquivalente Mengen m-Nitrobenzantialdoxim und Phenylcyanat in Benzollösung kurze Zeit gekocht werden. Beide isomere Modificationen geben bei Spaltung mit Natronlauge m-Nitrobenzantialdoxim. *Carbo-p-toluido-m-nitrobenzantialdoxim* bildet kleine, durchsichtige, gelbe Nadeln, welche bei 96° schmelzen, alsdann wieder erstarren und bei 185° von Neuem flüssig werden. Unter den Bedingungen, welche für die Carbanilidoverbindung angegeben sind, lagert sich der Körper in gelbe, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 132° um. Das *Carbo-o-toluido-m-nitrobenzantialdoxim* existirt nur in einer einzigen Form. Es bildet gelbliche Krystalle, welche nach vorheriger Sinterung bei 138° unter Gasentwickelung schmelzen. Das *Carbo-p-toluido-m-nitrobenzsynaldoxim* bildet einen aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden, gelben Niederschlag, welcher bei 100 bis 103° sich zersetzt und bei 185° schmilzt. *Hr.*

K. Kopp[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate. Er erhielt den *β-Trithiosalicylaldehyd* durch Eintragen einer stark gekühlten Lösung von Salicylaldehyd (10 g) in Alkohol (15 ccm) in ein ebenfalls stark gekühltes Gemisch von alkoholischer Salzsäure (20 ccm) und Alkohol (80 ccm), wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen darf, und zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung bei — 10 bis — 12°. Aus der in der Kältemischung belassenen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung krystallisirt der *β-Trithiosalicylaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3 . 3C_2H_6O$, in schönen, glänzenden, durchsichtigen, farb- und geruchlosen, sechsseitigen, bei 210° schmelzenden Blättchen aus, welche 3 Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft sehr leicht verwittern. In Aether löst sich der Körper etwas schwerer wie in Alkohol, in Benzol ist er fast unlöslich und krystallisirt daraus in kleinen, schlecht ausgebildeten Krystallen, welche kein Krystallbenzol enthalten. Während, wie Baumann und Fromm[2]) fanden, die β-Trithioaldehyde der aromatischen Reihe mit 1 Mol. Krystall-

[1]) Ann. Chem. 277, 339. — [2]) Ber. 24, 1431; JB. f. 1891, S. 1445.

benzol krystallisiren, besitzen die drei β-Trithiooxybenzaldehyde diese Eigenschaft nicht, krystallisiren aber mit 3 Mol. Krystallalkohol. Beim Kochen mit Natronlauge, worin er ebenso wie in Sodalösung leicht löslich ist, und besser noch mit alkoholischer Natronlauge wird der β-Trithiosalicylaldehyd zersetzt, von Kaliumpermanganat wird er leicht oxydirt. Seine alkoholische Lösung giebt beim Behandeln mit Jod stets wieder denselben Trithiosalicylaldehyd, wodurch, da alle bekannten α-Trithioaldehyde nach Baumann und Fromm (l. c.) durch freies Jod sehr leicht in die β-Modification übergehen, nachgewiesen ist, dafs der so gewonnene Trithiosalicylaldehyd die β-Modification ist. Mit Jodmethyl und Alkali den β-Trithiosalicylaldehyd in den von Baumann und Fromm (l. c.) beschriebenen β-Methyltrithiosalicylaldehyd überzuführen, gelang nicht, und ebenso wenig aus dem Salicylaldehyd neben dem β-Trithiosalicylaldehyd auch die α-Modification zu erhalten. Die *Natriumverbindung des β-Trithiosalicylaldehyds*, $C_{21}H_{15}S_3O_3Na_3$, krystallisirt in glänzenden, schwach gelblich gefärbten, in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslichen Blättchen. Die *Tribenzoylverbindung*, $C_{42}H_{30}O_6S_3$, bildet feine, weifse, bei 218° schmelzende, in Alkohol kaum, in Aether sehr schwer, in kaltem Chloroform und siedendem Benzol leicht lösliche Nadeln. Der *polymere Benzoylthiosalicylaldehyd* wird durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 10proc. Lösung von Benzoylsalicylaldehyd in absolutem Alkohol als feinkörniger, unter Gelbfärbung bei 95 bis 98° schmelzender, in Aether und Alkohol sehr schwer, in Benzol etwas leichter, in Chloroform und Jodäthyl sehr leicht löslicher Niederschlag erhalten. Durch Behandeln mit Jod wird er in den benzoylirten β-Thiosalicylaldehyd übergeführt. Der analog dem β-Trithiosalicylaldehyd dargestellte *β-Trithio-m-oxybenzaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3 . 3\,C_2H_6O$, bildet leicht verwitternde, 3 Mol. Krystallalkohol enthaltende, farblose, bei 212° schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer, in Benzol sehr schwer lösliche Nadeln. Die *Tribenzoylverbindung*, $C_{21}H_{15}(C_7H_5O)_3S_3O_3$, krystallisirt in farblosen, bei 146° schmelzenden, in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nadeln. Der *polymere Thiomethyl-m-oxybenzaldehyd*, $(C_8H_8SO)_x$, wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd mit Schwefelwasserstoff als rothgelb gefärbte, pflasterartige, in Alkohol schwer, in Aether leichter, in Benzol und Jodäthyl sehr leicht lösliche, bei 90° zusammensinternde und bei 95 bis 97° schmelzende Masse erhalten. Durch dreistündiges Erhitzen auf 160° oder auch durch

Behandeln mit Jod in einer Lösung von Jodäthyl wird er in den kurze, dicke, quadratische, 2 Mol. Krystallbenzol enthaltende, bei 147° schmelzende, in Benzol ziemlich leicht, in Alkohol und Aether schwerer, in Eisessig leicht lösliche Säulen mit abgestumpften Ecken bildenden *β-Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd*, $C_{24}H_{24}S_3O_3 . 2C_6H_6$, übergeführt, welcher auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd in alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur erhalten wird. Der in gleicher Weise, wie die o- und m-Verbindung, erhaltene *β-Trithio-p-oxybenzaldehyd*, $C_{21}H_{18}S_3O_3$, krystallisirt aus starkem Alkohol mit 3 Mol. Krystallalkohol, aus verdünntem Weingeist alkoholfrei in farblosen, sechsseitigen Nadeln, schmilzt bei 215° und ist in kaltem Benzol fast unlöslich. Der *benzoylirte β-Trithio-p-oxybenzaldehyd*, $C_{42}H_{30}S_3O_6$, wird einmal durch Benzoylirung von β-Trithio-p-oxybenzaldehyd in alkalischer Lösung und dann auch durch Behandeln von Benzoyl-p-oxybenzaldehyd in alkoholisch salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff in feinen, farblosen, bei 225° schmelzenden, in Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer, in siedendem Benzol leichter löslichen Nadeln gewonnen. Der noch nicht beschriebene *Benzoyl-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_4(OCOC_6H_5)CHO$, durch Behandeln von p-Oxybenzaldehyd in einer Lösung von 10proc. Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Aether in schön ausgebildeten Säulen, welche sich in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leicht lösen und bei 72° schmelzen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine 10proc. Lösung wird er in den *polymeren Benzoylthio-p-oxybenzaldehyd*, $(C_{14}H_{10}O_2S)_x$, übergeführt, welcher eine schwach rosa gefärbte, pulverige, zwischen 96 und 98° schmelzende, in Chloroform und Jodäthyl leicht lösliche Masse darstellt und beim Behandeln mit Jod in einer Lösung von Jodäthyl wieder in den β-Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyd übergeht. Die hier beschriebenen geschwefelten Oxybenzaldehyde und ihre Substitutionsproducte lassen sich durch Erhitzen für sich oder mit Metallen mehr oder weniger leicht in Dioxystilbene umwandeln. Das aus den Thioderivaten des Salicylaldehyds gewonnene *β-o-Dioxystilben* ist stereoisomer mit dem die α-Modification darstellenden o-Dioxystilben von Tiemann und Harries[1]). Dagegen ist das aus den Thioderivaten des p-Oxybenzaldehyds erhaltene p-Dioxystilben identisch mit dem

[1]) Ber. 24, 3175 und 3179; JB. f. 1891, S. 1459 ff.

von Elbs und Hoermann[1]) aus dem Dioxydiphenyltrichloräthan dargestellten Producte. Das beim Erhitzen des β-Trithiosalicylaldehyds und des amorphen, polymeren Thiosalicylaldehyds erhaltene *β-o-Dioxystilben*, $\underset{[2]}{HO}-C_6H_4\underset{[1]}{CH}=\underset{[1]}{CH}-C_6H_4-\underset{[2]}{OH}$, wird bequemer durch Verseifen des weiter unten beschriebenen Dibenzoyl-o-dioxystilbens gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen, durchsichtigen, bei 197° schmelzenden, in Aether und Benzol aufserordentlich leicht, in Alkohol etwas schwerer löslichen Nadeln von schön blauvioletter Fluorescenz. Die Lösung des o-Dioxystilbens in Alkalien zeigt himmelblaue Fluorescenz. Beim Destilliren und ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 280 bis 300° verwandelt sich das β-o-Dioxystilben theilweise in die bei 95° schmelzende α-Modification von Tiemann und Harries (l. c.). Beide Modificationen lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen, indem die α-Modification damit flüchtig, die β-Modification damit nicht flüchtig ist. Eine Umwandlung der bei 95° schmelzenden α-Modification in die bei 197° schmelzende β-Modification gelang auf keine Weise, woraus hervorgeht, dafs die α-Modification die stabilere Form des o-Dioxystilbens darstellt. Auch das einfache Stilben durch Erhitzen in eine isomere Verbindung überzuführen, gelang nicht, woraus sich schliefsen läfst, dafs das gewöhnliche Stilben in seiner Constitution dem α-o-Dioxystilben entspricht. Das *Dibenzoyl-β-o-dioxystilben*, $\underset{[2]}{(C_7H_5O_2)}-C_6H_4\underset{[1]}{CH}=\underset{[1]}{CH}-C_6H_4\underset{[2]}{(C_7H_5O_2)}$, entsteht beim schnellen Erhitzen von β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd in kleinen Portionen auf 295 bis 305° und ist völlig verschieden von der von Harries (l. c.) aus dem α-o-Dioxystilben dargestellten Benzoylverbindung. Es bildet farblose, bei 174° schmelzende, in Benzol leicht, in Aether schwerer, in Alkohol und Eisessig noch schwerer lösliche Nadeln und wird auch bei der Benzoylirung des β-o-Dioxystilbens in alkalischer Lösung erhalten. Es nimmt viel schwerer als das freie Stilben Brom auf, das dabei entstehende *Bromadditionsproduct*, $C_{28}H_{20}O_4Br_2$, krystallisirt aus heifsem Benzol in feinen, farblosen, bei 176° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Das schon früher vom Verfasser[2]) beschriebene *β-o-Dimethoxystilben*, $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$, welches aus dem polymeren Thiomethylsalicylaldehyd erhalten wird, liefert ein in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1441 ff.; siehe auch Elbs, dieser JB., S. 1073 ff.; J. pr. Chem. [2] 47, 66. — [2]) Ber. 25, 601; JB. f. 1892, S. 1497 ff.

lösliches, bei 198° unter Zersetzung schmelzendes *Bromadditionsproduct*, $C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Von den Derivaten des selbst nicht dargestellten, freien m-Dioxystilbens erhält man das *m-Dimethoxystilben*, $\underset{[3]}{(CH_3O)}-C_6H_4-\underset{[1]}{C}H=\underset{[1]}{C}H-C_6H_4-\underset{[3]}{(OCH_3)}$, durch Destillation des polymeren Methylthio-m-oxybenzaldehyds mit einem grofsen Ueberschufs von Eisenpulver in stark lichtbrechenden, rhombischen, bei 99 bis 100° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Tafeln. Das durch Erhitzen von β-Trithiobenzoyl-m-oxybenzaldehyd auf 300° entstehende *Dibenzoylderivat des m-Dioxystilbens*, $\underset{[3]}{(C_7H_5O_2)}-C_6H_4-\underset{[1]}{C}H=\underset{[1]}{C}H-C_6H_4-(C_7H_5O_2)$, bildet weifse, glänzende, bei 160° schmelzende, in Benzol leicht, in Aether schwerer, in Alkohol noch schwerer lösliche Nadeln und wird durch alkoholisches Kali schwerer verseift als wie die isomeren Dibenzoxylstilbene der Ortho- und Para-Reihe. Das beim Erhitzen von p-Trithiooxybenzaldehyd sich bildende *p-Dioxystilben* ist mit dem von Elbs und O. Hoermann (l. c.) dargestellten völlig identisch. Das *Dibenzoyl-p-oxystilben*, $\underset{[4]}{(C_7H_5O_2)}-C_6H_4-\underset{[1]}{C}H=\underset{[1]}{C}H-C_6H_4-\underset{[4]}{(C_7H_5O_2)}$, durch rasches Erhitzen des hochpolymeren oder des β-Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyds dargestellt, krystallisirt aus Benzol in farblosen, in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen, bei 238° schmelzenden Blättchen. Das vom Verfasser [1]) schon früher beschriebene *p-Dimethoxystilben* liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung ein sich in Form eines weifsen Krystallpulvers abscheidendes *Bromadditionsproduct*, $C_{16}H_{16}O_2Br_2$. *Wt.*

Causse. Einwirkung von Aldehyden auf polyvalente Phenole, aromatische Acetale [2]). — Resorcin reagirt auf Aldehyd wie ein einwerthiges Phenol unter Bildung von äthylirtem Resorcinacetal. Chloral und Glyoxylsäure liefern beide mit Resorcin dasselbe Glyoxylresorcinacetal. Pyrogallol führt zum Aethylpyrogallolacetal. *Ldt.*

G. Söderbaum. Eine neue Darstellungsweise der α-Ketonaldehyde [3]). — Verfasser hat beobachtet, dafs sich die Acetylverbindungen der aromatischen Isonitrosoketone beim Kochen mit Wasser in *Ketonaldehydhydrat* und *Acethydroxamsäure* spalten lassen:

$$R.CO.CH:N.O.CO.CH_3 + 2H_2O = R.CO.CH(OH)_2 + CH_3.CO.NHOH.$$

---

[1]) Ber. 25, 603; JB. f. 1892, S. 1497 ff.; siehe auch Elbs, dieser JB., S. 1073 ff.; J. pr. Chem. [2] 47, 68. — [2]) J. Pharm. Chim. 28; Chem. Centr. 64, II, 1002—1003. — [3]) Ber. 26, 1015.

Nach dieser Methode wurden *p-Tolylglyoxal*, *p-Bromphenylglyoxal*, *p-Aethoxyphenylglyoxal* dargestellt. Diese Verbindungen sind durch ihre Oxime und Osazone näher charakterisirt worden. *K.*

Kolbe. Herstellung von Aldehydguajacolcarbonsäure und von Vanillin [1]). Franz. Pat. Nr. 223206 vom 25. Juli 1892. — Nach der Methode von Tiemann und Reimer wird Guajacolcarbonsäure mittelst Chloroform und Natronlauge in *Aldehydguajacolcarbonsäure* übergeführt, welche beim Erhitzen auf 180° unter Kohlensäureverlust in *Vanillin* übergeht. *Sd.*

C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Vanillin [2]). D. R.-P. Nr. 65937 vom 18. December 1891. — Man stellt zunächst einen aromatischen Alkoholäther (Benzyläther) des Eugenols her, führt diesen durch Erhitzen mit Alkali in Isoeugenoläther, und darauf durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure in den Aldehydäther *(Vanillinbenzyläther)* über. Bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure zerfällt letzterer in *Vanillin* und das Chlorid des aromatischen Alkohols (Benzylchlorid). *Sd.*

Rud. Wegscheider. Ueber Protocatechualdehyd und dessen Ueberführung in Piperonal [3]). — Verfasser hat die Synthese des *Piperonals* mit Protocatechualdehyd (5 g) unternommen, indem er, nach vergeblichen Versuchen, dieselbe mit Trioxymethylen, sowie durch Einwirkung von Methylenjodid auf das Blei- resp. Quecksilbersalz herbeizuführen, den Aldehyd mit Aetzkali (6,3 g), Methylalkohol (10 ccm) und Methylenjodid (14,7 g) im Rohr erst auf 100°, schliefslich auf 140° längere Zeit erhitzte. Aus den festen Reactionsproducten wurde mit Wasserdämpfen eine sehr geringe Menge Piperonal übergetrieben, das am Geruch und Schmelzpunkt erkannt wurde. Ebenso konnte aus dem flüssigen Theil des Röhreninhalts durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Extracts bei 170° und 45 mm eine Fraction von hauptsächlich Piperonal erhalten werden. Die Gesammtmenge betrug 0,02 g und ergab mit Permanganat die Piperonylsäure. Die Darstellung des *Protocatechualdehyds* gelang in befriedigender Weise durch Behandeln von Piperonal mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und Erwärmen auf 108 bis 109°. Das Gemisch wurde dann mit viel Wasser versetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann gekocht. Der Aetherauszug enthielt schliefslich etwa 80 Proc. Protocatechualdehyd. Ein Versuch, den Aldehyd aus

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 114. — [2]) Ber. 26, Ref. 211. — [3]) Monatsh. Chem. 14, 382—389.

Opiansäure darzustellen, mifslang. Der Schmelzpunkt des Aldehyds wurde zu 153 bis 154° gefunden; er löst sich in 20 Thln. kalten, 3 Thln. warmen Wassers. Das Bleisalz konnte als hellgelber, krystallinischer Körper erhalten werden, der 1 Mol. Wasser enthält. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 174 bis 175°, das, in alkoholischer Lösung gekocht, in ein zweites, wahrscheinlich stereoisomeres Hydrazon vom Schmelzp. 121 bis 128° übergeht. Letzteres verwandelt sich jedoch wieder beim Stehenlassen mit kaltem Wasser oder rasch beim Kochen mit Wasser in das erste Hydrazon zurück. *Ldt.*

Rudolf Fabinyi. Ueber eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen[1]). — R. Fabinyi berichtet über eigenthümliche Isomerieerscheinungen bei dem salzsauren Asarylaldoxim:

$$C_6H_2\begin{cases}OCH_3\,[1]\\OCH_3\,[2]\\OCH_3\,[5]\\CHNOH.HCl\,[4]\end{cases}$$

Er erhielt dieses aus dem Asaron,

$$C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_3\\CH{=}CH{-}CH_3\end{matrix},$$

durch Einwirkung von Alkohol, Salzsäure und Amylnitrit unter gleichzeitiger Oxydation der Propenylgruppe zur Aldehydgruppe und Oximirung derselben nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}X{-}CH{=}CH{-}CH_3\\+\;NOHO\\+\;HCl\end{matrix}\quad=\quad\begin{matrix}X{-}CH\\\|\\NOH\\HCl\end{matrix}\;+\;\begin{matrix}CH_3\\|\\C{<}^{H}_{O}\end{matrix}$$

Setzte er zu der alkoholischen Lösung des Asarons zuerst Amylnitrit und dann vorsichtig alkoholische Salzsäure, so erhielt er das salzsaure Asarylaldoxim in gelblichgrün gefärbten Prismen vom Schmelzp. 159,4°. Wurde dagegen die salzsaure alkoholische Lösung mit Amylnitrit versetzt, so resultirt ein rother Körper von gleicher Zusammensetzung, aus Eisessig krystallisirt ziegelrothe, im reflectirten Lichte blau und roth irisirende Prismen bildend, welcher bei 161,6° schmilzt. Beide Salze werden durch Wasser zerlegt (die gelbgrünen etwas schneller). Die erhaltenen Oxime sind etwas verschieden gefärbt, lassen sich jedoch durch wiederholtes Krystallisiren auf annähernd gleichen Schmelzpunkt bringen (138,1° aus der gelben, 138,6° aus der rothen Modification), beide sind monomolekulare Asarylaldoxime. Beide Oxime geben dieselbe Acetylverbindung von fast genau identischem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 5.

Schmelzpunkte, die ein und dasselbe Asarylaldoxim zurückliefern. Ganz ähnlich entsteht durch Einwirkung von alkoholischem BrH auf das Gemisch von Amylnitrit und Asaron in Alkohol ein bei 163,7° schmelzendes Salz von gelblich hellbrauner Farbe, dagegen bei Anwendung der Reagentien in umgekehrter Reihenfolge ein bei 161,9° schmelzendes Salz von hell weinrother Bronzefarbe. Dem entsprechen zwei Sulfate, das eine olivengrün und bei 143° schmelzend, das andere zwiebelroth vom Schmelzp. 146,6°. Nach dem Verfasser liegen in diesen Salzen labile Modificationen ein und derselben Antiform vor. Ihre grüngelbe, resp. rothe Farbe verschwindet immer mehr beim wiederholten Umkrystallisiren, um in eine rein goldgelbe Farbe überzugehen; diese stabile Modification kann auch direct durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung der Oxime von verschiedener Herkunft erhalten werden. Der Verfasser nimmt an, dafs kleine Verschiebungen im Gleichgewicht der Atome im Molekül die Ursache dieser eigenthümlichen Isomerien bilden, und glaubt, dafs dieses in der Verschiedenheit des Energieinhaltes zu Tage treten würde. *Mg.*

Ketone.

L. Claisen. Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen[1]). — Die Aufsprengung der inneren Lactonbildung der Cumalinsäure führt, wie v. Pechmann (Ann. Chem. 273, 164) nachgewiesen, zu Derivaten, die sich von der Oxymethylenglutaconsäure und nicht von der Formylglutaconsäure ableiten. So wird z. B. durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure aufser den Carboxylwasserstoffen auch der des Hydroxyls der Oxymethylengruppe durch Methyl vertreten. In gleicher Weise hat v. Pechmann auch Oxymethylencampher ätherificirt. Dies bildet eine Bestätigung für die vor längerer Zeit vom Verfasser ausgesprochene Ansicht, dafs die Formylderivate der Säureäther und Ketone nicht den einwerthigen Formylrest –COH, sondern die zweiwerthige Gruppe =CH(OH) enthalten und daher als Oxymethylenverbindungen zu bezeichnen sind. Verfasser hat die Esterbildung der Oxymethylenverbindungen gleichfalls studirt. Es waren zwei Modificationen vom Benzoat des *Oxymethylencamphers* beobachtet worden. Es wurde zu ihrem Studium sowohl directe Einwirkung von Benzoyl-

---

[1]) Ber. 26, 725–729.

chlorid, als auch die Schotten-Baumann'sche Methode und endlich successive Behandlung mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid versucht. Bei letzterer Methode ist, wenn nicht intensive Kühlung in Anwendung gebracht wird, Alkohol auszuschliefsen, sonst entsteht neben Benzoëäther der Aethylester des Oxymethylencamphers. Dies erklärt sich dadurch, dafs das Natriumäthylat sich mit dem Benzoylchlorid umsetzt, während der Ueberschufs des letzteren mit Alkohol in Reaction tritt und so durch die auftretende Salzsäure die Esterificirung bewirkt. Einwirkungen von Benzoëester auf Oxymethylencamphernatrium oder von Natriumäthylat auf Oxymethylencampherbenzoësäureester erscheinen durch experimentelle Prüfung ausgeschlossen. Der *Methylester* des *Oxymethylencamphers* wurde durch Sättigen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung als fester Körper erhalten. Die Verbindungen CO.C(R):CH(OH) lassen sich ebenso esterificiren. Aus dem einfachen Oxymethylenaceton entstand jedoch nur Triacetylbenzol. Die Ester des Oxymethylencamphers und verwandter Verbindungen entstehen ferner aus den Natriumsalzen mit Alkyljodiden und aus den Chloriden mit Natriumalkylaten bezw. Phenolaten. Der *Phenyläther* des Oxymethylencamphers (Schmelzp. 214° bei 13 mm) wurde dargestellt. Aus Chlorid und Natriumsalz entsteht leicht das *Anhydrid* des Oxymethylencamphers (Schmelzp. 188 bis 189°). *X.*

L. Claisen. Oxymethylencampher[1]) (Berichtigung). — In des Verfassers Arbeit über Oxymethylencampher (s. vorst. Ref.) findet sich durch ein Versehen angegeben, dafs v. Pechmann (Ann. Chem. **273**, 167) den krystallisirenden Methyläther dieser Substanz als Oel beschrieben hätte. v. Pechmann's Angabe bezieht sich jedoch, wie aus der Beschreibung der Versuchsbedingungen ersichtlich ist, auf den auch vom Verfasser als Oel beschriebenen Aethyläther. *X.*

Felice Garelli. Ueber ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther sich ableitendes Keton[2]). — Bei der Behandlung des von Hantzsch dargestellten Dihydrocollidindicarbonsäureäthers mit wässeriger Salzsäure entsteht neben Dihydrocollidin und anderen noch nicht näher untersuchten basischen Substanzen auch eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ und den Eigenschaften eines Ketons. Nach Hantzsch ist aber diesem ketonartigen Körper noch eine andere Verbindung der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ beigemischt. Verfasser stellt fest, dafs diese ketonartige

[1]) Ber. **26**, 1173. — [2]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 569.

Substanz bei nochmaliger Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein reines Präparat von der Formel $C_8H_{12}O$ darstellt und bei 208° siedet. Die von Hantzsch für diese Substanz vermuthete Constitution

```
              CH3
               |
              CH
        CH  /    \  CH
          ||        ||
  CH3CH    \      /  C.CH3
             \   /
               O
```

hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da die Ketonnatur derselben doch durch die Reactionen mit Bisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu sehr ausgeprägt ist. Das *Oxim* schmilzt bei 76° und löst sich langsam in Kalihydrat, besser in Acetanhydrid und Acetylchlorid. Die Oxydation dieses Ketons geht mit grofser Leichtigkeit vor sich, denn eine alkalische Permanganatlösung wird schon in der Kälte entfärbt. Unter den Oxydationsproducten konnte keine Essigsäure nachgewiesen werden. Die Verbindung $C_8H_{12}O$ vereinigt sich mit Benzaldehyd, wenn man molekulare Mengen derselben und des Aldehyds in alkoholischer Lösung mit einer Spur von Natriumäthylat mischt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grünlich, dann violett und später rothbraun. Nach 24 Stunden destillirt man den Alkohol ab und mischt den Rückstand mit Wasser, wobei ein Oel ausfällt, das sich alsbald, besonders nach dem Ansäuern, in eine gelatinöse Masse verwandelt. Die Condensation gelingt auch in wässeriger, alkalischer Lösung, wobei die Ausbeute eine bessere und das Product ein reineres ist. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Petroläther in schönen Rosetten, Schmelzp. 99°, und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O$. Dasselbe enthält noch eine Ketongruppe, da es mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt. Das *Oxim*, $C_{15}H_{17}NO$, ist in Petroläther wenig löslich und schmilzt bei 133 bis 134°. Die Eigenschaften dieses Oxims weichen jedoch insofern von denen eines Oxims ab, als es in Alkali unlöslich ist und keine Acetverbindung liefert. Verfasser giebt daher dem Oxim die Constitution, wie sie von Stockhausen und Gattermann[1]) für andere Oxime angenommen wird. Das *Hydrazon*, $C_{15}H_{16}N.NH.C_6H_5$, krystallisirt aus einer Mischung von Petroläther und Essigäther in kleinen, gelben Nadeln, Schmelzp. 180°. Bei der Oxydation des Condensationsproductes $C_{15}H_{16}O$ mit Per-

[1]) Ber. 25, 3535.

manganat wurde Benzoësäure und eine kleine Menge Essigsäure erhalten. *K.*

F. Tiemann und P. Krüger. Ueber Veilchenaroma[1]). — Zum Studium des *Veilchenaromas* wurde *Iriswurzel* verarbeitet und zwar zunächst mit Aether extrahirt. Der Aetherextract der Wurzel enthält folgende nicht oder schwer flüchtige Bestandtheile: Myristinsäure, Irigenin, Iridinsäure, Ester der Oelsäure und Myristinsäure und einen noch nicht näher untersuchten Alkohol. Unter den mit Wasserdampf flüchtigen Bestandtheilen des Aetherextractes findet sich das wohlriechende Oel der Iriswurzel, viel Myristinsäure und Myristinsäuremethylester, wenig Oelsäure und ein Ester derselben, Oelsäurealdehyd, und übelriechende, vielleicht alkoholartige Körper, die nicht näher untersucht sind. Aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes wird das Irisaroma als ein Keton von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O$, *Iron* genannt, von den übrigen Bestandtheilen getrennt, abgeschieden. Dasselbe ist ein Oel, das rechts dreht und unter 16 mm Druck bei 144° siedet. Es liefert ein Oxim und ein Phenylhydrazon. Das reine Iron riecht scharf und im concentrirten Zustande anscheinend ganz anders als Veilchen, der Veilchengeruch tritt aber hervor, wenn man Iron in viel Alkohol löst und das Lösungsmittel an der Luft verdunsten läſst. Wird Iron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so spaltet es 1 Mol. Wasser ab und geht in den Kohlenwasserstoff *Iren*, $C_{13}H_{18}$, über. Iron, mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert im Wesentlichen ein Gemenge von niederen Fettsäuren, während Iren, mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat behandelt, Producte liefert, die in einfachen Beziehungen zu dem Kohlenwasserstoff stehen. Unter diesen ist zuerst zu nennen das *Trioxydehydroiren*, $C_{13}H_{16}O_3$, das in alkalischer Lösung mit Permanganat *Iregenondicarbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_5$, liefert, die bei weiterer Oxydation in *Iregenontricarbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_7$, übergeht. Wird Iren zuerst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt, so entsteht als Endproduct *Ioniregentricarbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$. Von dieser Säure wurde der Trimethylester, das Anhydrid und die Imidsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$, dargestellt. Das Silbersalz dieser Säure liefert bei der trockenen Destillation *Dimethylhomophtalsäureimid*. Nach den bisherigen Ergebnissen sind die Oxydationsproducte des Irens auf einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{13}H_{16}$ zurückzuführen (Dehydroiren), für den die beiden folgenden Formeln in Frage kommen:

[1]) Ber. 26, 2675—2708.

$$H_3C.C_6H_3<\begin{matrix} C(CH_3)_2-CH \\ CH_2.CH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad H_3C.C_6H_3<\begin{matrix} C(CH_3)_2-CH_2 \\ CH:CH \end{matrix}$$

Dehydroiren leitet sich von einem dihydrirten, Iren von einem tetrahydrirten Naphtalin ab, welche beide zwei mit einander verbundene Ringe enthalten. Von den drei im Iren enthaltenen Methylgruppen sind zwei an ein Kohlenstoffatom gebunden, die dritte gehört dem zweiten Ringe an. Iren ist als Dehydroiren aufzufassen, in welchem eine der drei doppelten Bindungen seines Benzolkernes durch zwei Wasserstoffatome zu einfachen Bindungen aufgelöst sind. Die im Iron mit einem Ringe verbundene offene Kette schliefst sich erst beim Uebergange von Iron in Iren. An der Bildung des zweiten Irenringes ist die Gruppe $COCH_3$ des Irons betheiligt, von welcher das alleinstehende Methyl in dem dadurch charakterisirten dihydrirten Benzolringe des Irens herstammt. Der ursprüngliche Ironring kann daher nur derjenige im Iren befindliche Ring sein, der durch zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Methyle gekennzeichnet ist. Synthetische Versuche haben weitere Aufschlüsse gegeben. *Citral*, mit Aceton und Barytwasser mehrere Tage geschüttelt, condensirt sich und liefert ein Keton der Formel $C_{13}H_{20}O$, *Pseudoionon* genannt, welches beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren in ein isomeres Keton, das *Ionon*, übergeht. Ionon besitzt einen frischen Blumengeruch, der an den Geruch der Veilchen und zugleich an den der Weinblüthe erinnert und in starker Verdünnung am deutlichsten hervortritt. Ionon geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff *Ionen*, $C_{13}H_{18}$, über. Bei der Oxydation des Ionens mit Chromsäure entstehen: *Iongenogonsäure*, $C_{13}H_{14}O_3$, *Ionegendicarbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, *Ioniregentricarbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$, und *Ionigenalid*, $C_{12}H_{14}O_3$. Bei der directen Oxydation des Ionens mit Kaliumpermanganat wird *Ionegenontricarbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_7$, erhalten. Ioniregentricarbonsäure wird auch direct aus dem Ionen erhalten, wenn man dasselbe zuerst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt. Das Pseudoionon ist ein ungesättiges aliphatisches Keton der Formel:

$$CH_3.\underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{CH}.CH_2.CH:CH.\underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{C}:CH.CH.CH.CO.CH_3$$

Dem Ionon wird die folgende Constitutionsformel ertheilt:

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
H_2C \diagup \diagdown CH.CH:CH.CO.CH_3 \\
| \qquad | \\
HC \quad CH.CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
CH
\end{array}
$$

Auch für das Ionen, Dehydroionen, für das Iren, Dehydroiren, sowie für die Oxydationsproducte des Ionens werden Constitutionsformeln aufgestellt. Das Iron unterscheidet sich von dem Ionon so, wie das Iren vom Ionen. Die beiden einander so ähnlichen Ketone sind structurisomer und nicht verschiedene stereochemische Configurationen eines und desselben Ketons. Der Geruch des Irons und Ionons ist nahezu gleich und auch vom Geruch des Veilchenaromas nicht verschieden, es ist daher zu vermuthen, dafs diese Substanzen oder deren optisch active Modificationen in den Veilchen enthalten sind. Die Entscheidung darüber steht noch aus. Pflanzliche Riechstoffe sind nach diesen Untersuchungen nicht nur unter den Abkömmlingen der hydrirten Cymole zu suchen, sondern auch unter den Derivaten von Terpenen mit anders constituirten und namentlich an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Ringsystemen. *Ld.*

C. Engler und L. Dengler. Die Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink [1]). — 1. Kocht man Acetophenon am Kühler, so wird es nach kurzer Zeit dunkelbraun, nach längerem Kochen dickflüssig und scheidet Wasser ab. Destillirt man nun, so erhält man zunächst unzersetztes Acetophenon und aus dem höher siedenden Rückstande *Dypnon*, *Triphenylbenzol* und eine geringe Menge eines dem Dypnon beigemischten, bei 109° schmelzenden Körpers. 2. Erhitzt man Acetophenon im geschlossenen Rohre über seinen Siedepunkt, so entstehen im Wesentlichen dieselben Producte, nur ist die relative Menge derselben je nach Dauer und Temperatur des Versuches sehr verschieden. Ueber 300° bilden sich auch gasförmige Producte, die aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Sumpfgas und Wasserstoff bestehen. Aus den Resultaten einer Reihe von Versuchen ist zu ersehen, dafs von einem bestimmten Punkte ab mit zunehmender Temperatur die Menge des entstandenen Dypnons ab- und die Menge des Triphenylbenzols zunimmt, während die Menge des bei 109° schmelzenden Körpers bei 290 bis 310° gröfser und von da an allmählich wieder kleiner wird. Der bei 109°

[1]) Ber. 26, 1444—1449.

schmelzende Körper hat die Formel $C_{16}H_{12}O$ und entsteht offenbar aus 2 Mol. Acetophenon unter Verlust von 1 Mol. Wasser und Wasserstoff nach der Gleichung:

$$2 C_8H_8O = C_{16}H_{12}O + H_2O + H_2.$$

Derselbe liefert weder ein Hydrazon, noch ein Oxim, noch ein Benzoylderivat. Die gleiche Verbindung wird auch erhalten beim Erhitzen des Dypnons mit Nitrobenzol auf 250°, wobei letzteres zu Anilin reducirt wird. Die Verfasser schliefsen hieraus, dafs die Bildung dieses Körpers durch Oxydation des Dypnons nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C : CH \\ \quad | \qquad | \\ \;CH_3\; CO.C_6H_5 \end{array} - H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C : CH \\ \qquad\;\; \cdot \quad >O \\ \quad CH : C-C_6H_5 \end{array}$$

Der Wasserstoff wird zum Theil zur Reduction des Acetophenons verbraucht, wofür die Auffindung einer kleinen Menge von Aethylbenzol in den Reactionsproducten spricht. Der neue Körper wäre demnach als ein *α-β'-Diphenylfurfuran* anzusprechen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättern mit bläulicher Fluorescenz. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin und besonders in concentrirter Schwefelsäure zeigen blaue Fluorescenz. Die Beständigkeit des Körpers ist eine geringe, da er beim Stehen der Lösung in eine unlösliche, weifse, amorphe Substanz übergeht. 3. Erhitzt man Acetophenon auf 130 bis 170° in Gegenwart von Zinkchlorid, so entstehen Dypnon und Triphenylbenzol, sowie bei höherer Temperatur und viel Zinkchlorid Benzoësäure, dagegen kein Diphenylfurfuran. „Die innere Condensation des Acetophenons geht also in der Weise vor sich, dafs zuerst Dypnon entsteht; indem dann auf dieses das Acetophenon weiter einwirkt, bildet sich, je nachdem hierbei nur condensirende oder nur oxydirende Wirkung stattgefunden hat, Triphenylbenzol oder Diphenylfurfuran.“ Am Schlusse der Mittheilung wird noch erwähnt, dafs auch Desoxybenzoin beim Erhitzen innere Condensation erleidet unter Bildung eines schön krystallisirenden, hochschmelzenden Körpers. *K.*

L. Claisen und O. Manasse. Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone [1]. — Bekanntlich werden Isonitrosoketone dargestellt durch Einwirkung von Amylnitrit auf Ketone und zwar bei Gegenwart von Natriumalkoholat oder wenig Salzsäure. Die Verfasser beobachteten nun, dafs bei Anwesenheit einer gröfseren Menge von Salzsäure gechlorte Isonitrosoketone

---

[1]) Ann. Chem. **274**, 95—98.

entstehen. So bildet sich bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Acetophenon in Gegenwart von rauchender Salzsäure das *Monochlorisonitrosoacetophenon*. Schmelzp. 131 bis 132°. Es krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen. Amylnitrit zersetzt dieses Chlorderivat nicht. Natronlauge löst die Verbindung erst in der Wärme unter Zersetzung in Natriumbenzoat, während das halogenfreie Isonitrosoketon sehr leicht von Natronlauge aufgenommen wird. Beim Schütteln mit Natriumcarbonat wird es flüssig und löst sich erst bei längerem Erwärmen. Dieselbe Substanz läfst sich nun viel bequemer durch Chloriren von Isonitrosoacetophenon darstellen. Man leitet zu diesem Zweck in eine Chloroformlösung des Ionitrosoketons so lange Chlor ein, bis sich Krystalle abscheiden. Das Product wird hierauf aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 70 Proc. Von den drei möglichen Formeln:

$$\text{I. } C_6H_4Cl.CO.CH:NOH, \qquad \text{II. } C_6H_5CO.CCl:NOH,$$
$$\text{III. } C_6H_5CO.CH:NOCl,$$

die für diese Verbindung in Betracht kommen, geben die Verfasser der Formel II. den Vorzug, unter Hinweis darauf, dafs Isonitrosoaceton sich gegen Chlor ebenso wie Isonitrosoacetophenon verhält und wobei ersteres ein gechlortes Isonitrosoaceton von der Formel $CH_3CO.CCl:NOH$ liefert. *K.*

Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine [1]. — Im Allgemeinen erkennt man den aromatischen Aminbasen die Fähigkeit zu, bei der Einwirkung von salpetriger Säure Diazoverbindungen zu liefern, während in der Fettreihe nur wenige Vertreter dieser Körperclasse bekannt sind. Die Beständigkeit der Diazoverbindungen scheint namentlich abhängig zu sein von der negativen Natur des mit der ursprünglichen Amingruppe verbundenen Radicals. Solche negative Radicale sind die einfache oder substituirte Phenylgruppe, der Guanidinrest im Amidoguanidin und die Carboxyäthylgruppe der Amidosäuren. Um nun auch den Einflufs anderer negativen Radicale auf die Bildung von Diazokörpern kennen zu lernen, hat Verfasser die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ketoamine $.CO.CH.NH_2.$ untersucht. In der That ermöglichte die Carbonylgruppe in den studirten Fällen die Bildung von Diazoverbindungen. Von Ketoaminen obengenannter Constitution sind nur wenige bekannt, z. B. das Esoamidoacetophenon, das Desylamin und der Amidocampher. Diese Körper wurden aus den nach

[1] Gazz. chim. ital. 23, II, 345; Ber. 26, 1715.

Claisen's Methode erhältlichen Isonitrosoketonen durch Reduction mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig dargestellt. Zur Diazotirung wurde das salzsaure Amidoacetophenon in nicht zu concentrirter, wässeriger Lösung mit Natriumnitritlösung und unter Kühlung tropfenweise mit Essigsäure versetzt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich dann alsbald eine feste Substanz ab, die nach der Behandlung mit Natriumcarbonat aus Petroläther umkrystallisirt wird. Man erhält so glänzende, gelbe Nadeln, die bei 50° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Stickstoffentwickelung zersetzen. Die neue Verbindung ist das *Monoketoazophenylglyoxal* oder *Diazoacetophenon*, $C_8H_6N_2O$, dessen Constitution wahrscheinlich durch die Formel:

$$C_6H_5CO.CH\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

auszudrücken sein wird. Das Diazoacetophenon besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, entfärbt, in Chloroform gelöst, Brom- und Jodlösung unter lebhafter Stickstoffentwickelung. Durch Säuren wird es ebenfalls unter Entbindung von Stickstoff zersetzt; mit Bromwasserstoff entsteht dabei Phenacylbromid. $C_6H_5COCH_2Br$. In gleicher Weise wirkt salpetrige Säure auf den salzsauren Amidocampher,

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CO \\ \vdots \\ CH.NH_2 \end{matrix},$$

ein. Das Product ist das *Monoketazocampherchinon*,

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ C \end{matrix}\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}.$$

Dasselbe krystallisirt aus Petroläther in hochgelben Krystallen, Schmelzp. 74°, und entwickelt bei der Einwirkung von Säuren und Halogenen Stickstoff unter Bildung von noch nicht näher untersuchten Verbindungen. Mit Benzaldehyd in Toluollösung erwärmt, giebt es einen bei 170° schmelzenden Körper, der wahrscheinlich Benzoylcampher ist. Verfasser bemerkt noch, dafs Benzylamin nach Curtius keine Diazoverbindung liefert, während eine solche aus Desylamin zu erwarten ist. Die Ketobasen der Formel $-CO.C.R_1R_2.NH_2$ werden voraussichtlich nur Diazoverbindungen mit offener Stickstoffkette bilden, wie dies auch bereits von Behrend festgestellt ist. Weitere Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht gestellt. *K.*

S. Dzierzgowsky. Synthese einiger Ketone und Ester aus

Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren[1]). — Das Resultat der Arbeiten des Verfassers und von Nencki (siehe Referat S. 1458) ist: bei der Condensation von Phenolen mit halogensubstituirten Fettsäuren durch Phosphoroxychlorid entstehen aus Pyrocatechin und Pyrogallol die halogensubstituirten Ketone, während Phenol, Hydrochinon und Guajacol die Ester der halogensubstituirten Säuren liefern. So bildet sich beim Schmelzen von Brenzcatechin mit Chloressigsäure unter Zusatz von Phosphoroxychlorid das *Chloracetopyrocatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2Cl$, das beim Eingiefsen der Schmelze in Wasser in farblosen Prismen auskrystallisirt. Schmelzp. 173°. Dasselbe Chlorketon entsteht auch aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid. Die Substanz besitzt stark saure Eigenschaften, reducirt Silber-, aber nicht Kupfersalze und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Zusatz von Soda purpurroth wird. Das Chloracetopyrocatechin geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in den *Essigester*, $C_6H_3(O.CO.CH_3)_2.CO.CH_2Cl$, über und läfst sich durch Zink und Salzsäure leicht und vollständig zu *Acetopyrocatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$, reduciren. Ersterer bildet schuppenförmige, glänzende, bei 95° schmelzende Krystalle, letzteres farblose, zu Kugeln gruppirte, prismatische Nadeln, Schmelzp. 116°. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf das Chlorketon entsteht kein Diketon, sondern ebenfalls das Acetopyrocatechin. Ferner wurden aus Pyrocatechin und den entsprechenden substituirten Säuren unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid dargestellt: *Bromacetopyrocatechin*, farblose Nadeln, Schmelzp. 167°; *α-Chlorpropiopyrocatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CHCl.CH_3$, farblose Prismen, Schmelzp. 120°; *α-Brompropiopyrocatechin*, farblose Nadeln, Schmelzp. 141°; *α-Brombutyropyrocatechin*, farblose, prismatische Nadeln, Schmelzp. 135°; und aus Pyrogallol und Chloracetylchlorid das *Chlorgallacetophenon*. — Dagegen wurde, wie oben angegeben, unter dem Einflufs von Phosphoroxychlorid aus Guajacol und Chloressigsäure der *Chloressigester* des Guajacols, $C_6H_4(OCH_3).O.CO.CH_2Cl$, als farblose, rhombische Prismen, Schmelzp. 50°, Siedep. 258 bis 259°, erhalten. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Alkalien lösen den Ester beim Kochen auf, wobei Spaltung eintritt. Analog wurde der *Chloressigester* des Hydrochinons dargestellt, dessen farblose, fettglänzende Blättchen bei 123° schmelzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung destilliren. *K.*

[1]) Ber. 26, Ref. 588.

S. Dzierzgowsky. Ueber einige basische Derivate des Chloracetopyrocatechins und des Chlorogallacetophenons[1]. — Das Ammoniumsalz des Chloracetopyrocatechins, $C_6H_3(OH)(ONH_4).CO.CH_2Cl + {}^1/_2H_2O$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chloroketons mit einem Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in citronengelben, bei 111° schmelzenden Prismen. In gleicher Weise erhält man das Ammoniumsalz des Chlorogallacetophenons in braungelben Prismen vom Schmelzp. 89°. Dem Ammoniak vollkommen analog wirkt Methylamin auf die beiden Chlorketone ein. Bei Einwirkung von Dimethylamin (2 Mol.) auf Chloracetopyrocatechin dagegen entsteht kein Salz, sondern ein Amin, das *Dimethylamidoacetopyrocatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2N(CH_3)_2$, das schwierig zu isoliren, aber leicht in Form seiner Salze zu erhalten ist. Das oxalsaure Salz krystallisirt in farblosen, bei 235° schmelzenden Prismen, das Hydrochlorid in nadelförmigen Prismen vom Schmelzp. 232°. Ebenso leicht erhält man das oxalsaure Salz des Dimethylamidoacetopyrogallols, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2N(CH_3)_2$, in farblosen, prismatischen, bei 190° schmelzenden Krystallen. Anilin wirkt auf die Chloroxyketone als schwächere Base unter Bildung von Ketoaniliden ein. *Anilidoacetopyrocatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2NHC_6H_5$, krystallisirt in flachen, grüngelben Prismen vom Schmelzp. 149°. Die entsprechenden Verbindungen des Chloracetopyrocatechins mit o- und p-Toluidin sind gelbe Prismen vom Schmelzp. 157 und 103°, mit Methylanilin gelbe Prismen vom Schmelzp. 155°. *Methylanilidoacetopyrogallol*, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2N(CH_3)(C_6H_5)$, bildet tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 168°. Weiter werden beschrieben die in Krystallen erhaltenen Chloride des Dimethylanilidoacetopyrocatechins und des Dimethylanilidoacetopyrogallols, das Paramidophenetolacetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_2.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$, die Chloride des Chinolinacetopyrocatechins, Chinolinacetopyrogallols, Pyridinacetopyrocatechins und Pyridinacetopyrogallols und die entsprechenden (?) Verbindungen des Piperidins mit den beiden Chloroxyketonen. Die Zusammenfassung der Resultate lautet dahin, dafs bei der Wechselwirkung von Chloroketonen mit primären und secundären Basen entweder Salze dieser Ketone oder Ketonbasen entstehen, mit tertiären Basen aber unter denselben Bedingungen Chloride quaternärer Ketonbasen. *Hr.*

[1] Ber. 26, Ref. 812, nach J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 275—291. Verschiedene Fehler des Referates sind ohne Einsicht in die Originalabhandlung verbessert worden.

J. Herzig und Th. v. Smoluchowski. Zur Constitution des Fisetols[1]). — Das *Fisetol*, das Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Fisetin, kann nach den bisherigen Forschungen eine der drei folgenden Constitutionsformeln besitzen:

I. $C_6H_3(OH)_2COCH_2OH$. II. $C_6H_3(OH)_2CHOHCOH$.
Ketonformel Aldehydformel
III. $C_6H_3(OH)_2CH_2OHCHO$.

Zur Constitutionsermittelung wurden folgende Versuche ausgeführt: Dimethylfisetol bildete ein Phenylhydrazon, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 55 bis 57°. Aus dem Diäthylfisetol und Hydroxylamin konnte ein weifse Nadeln bildendes Hydroxylaminderivat vom Schmelzp. 105 bis 107° erhalten werden. Durch Oxydation desselben Körpers mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Permanganat in alkalischer Lösung wurden neben unverändertem Fisetol zwei durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder Benzol sehr leicht von einander zu trennende Säuren erhalten, von denen die eine bei 65 bis 68° schmelzende sich als *Monoäthylresorcylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, erwies; das Vorhandensein einer Carboxylgruppe wurde durch Esterificirung, dasjenige einer freien Hydroxylgruppe durch Einwirkung von Kali und Jodäthyl im Rohr bei 150 bis 160° erwiesen. Im ersteren Falle wurde ein in Kaliumcarbonat unlösliches Oel, im zweiten weifse Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130° erhalten. Auch mit Hydroxylamin reagirt die Säure, so dafs auch eine Aldehyd- resp. Ketongruppe vorhanden sein mufs. Dafs es nur letztere sein kann, ergiebt sich aus Formel I. Formel II. kann keine Aldehydsäure liefern. Formel III. könnte dies wohl, doch ist dies deshalb unwahrscheinlich, weil bei einer Oxydation jedenfalls zuerst die Aldehyd- und nicht die Alkylgruppe oxydirt würde. Ferner konnte auch bei stärkerer Oxydation nie eine Dicarbonsäure erhalten werden. Die zweite, bei 152 bis 154° schmelzende Säure ist eine *Monoäthylresorcylsäure*, die aus der anderen durch Oxydation entstanden ist. Es kommt also für beide Oxydationsproducte nur die Formel I. in Betracht. Aus Mangel an Substanz konnte die Stellung der Carboxylgruppen zu den Hydroxylgruppen nicht untersucht werden, doch ist die Stellung $COOH_{[1]}(OH)_{2[2,6]}$ wahrscheinlich, einerseits der leichten Abspaltbarkeit der Carboxyl- und andererseits der schweren Alkylirbarkeit der Hydroxylgruppe wegen. Dafs bei der Oxydation eine der beiden Aethoxylgruppen verschwindet, ist wohl nur dadurch zu erklären, dafs dieselbe in der Seitenkette sitzt. Die beiden

[1]) Monatsh. Chem. 14, 39—52.

Formeln I. und II. lassen dies zu, dafs aber hauptsächlich Formel I. in Betracht kommt, läfst sich daraus schliefsen, dafs bei der gelinden Oxydation zuerst die Säure

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CH(OC_2H_5)-COOH\end{cases}$$

hätte gefunden werden müssen bei Zugrundelegung der Formel II. Aufserdem liefs sich das Triäthylfisetol mit Chromsäure nicht oxydiren. Es kann also im Dialkylfisetol nur ein Körper der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CO.CH_2.O.C_2H_5\end{cases}$$

vorliegen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden, um einerseits die Stellung der Ketongruppe zu den Hydroxylen, andererseits die Constitution des Fisetins aufzuklären. *Ldt.*

A. Claus. Zur Kenntnifs der gemischten fettaromatischen Ketone [1]). — Im Anschlufs an frühere Mittheilungen [2]) berichtet Verfasser über: XXI. *Methyl-o-Cymylketon*, $CH_3.CO.C_6H_3.C_3H_7.CH_3 = 1.3.4$. Das Keton ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Siedep. 256 bis 260°. Das *Oxim* desselben bildet ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganatalkali entsteht die *o-Cymylglyoxylsäure*. Wenn man dagegen das Keton in der Kälte mit verdünnter Permanganatlösung oxydirt, so gelangt man zur *o-Cymylcarbonsäure*, $COOH.C_6H_3.C_3H_7.CH_3 = 1.3.4$, der aber gleichzeitig noch reichliche Mengen des weiteren Oxydationsproductes, der *Methylisophtalsäure*, beigemischt sind. Bei der Einwirkung des Permanganats in der Wärme tritt fast ausschliefslich die Methylisophtalsäure und nur wenig der Cymylcarbonsäure. Das gleiche Resultat erhält man bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, wobei hauptsächlich nur die Methylisophtalsäure gebildet wird. Die Trennung der beiden Säuren wird am besten durch Destillation mit Wasserdampf bewirkt. Die o-Cymylcarbonsäure ist im Destillat gelöst und kann entweder durch Ausschütteln mit Aether oder durch Neutralisation und Eindampfen als Salz gewonnen werden. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung meist als Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol

---

[1]) J. pr. Chem. 47, 420—425. — [2]) Daselbst 46, 496.

krystallisirt sie in kleinen, farblosen Kryställchen, die bei 89° schmelzen. Von Salzen dieser Säure sind dargestellt worden: das *Baryumsalz*, das in Wasser leicht löslich ist und mit 2 Mol. Wasser krystallisirt; das *Calciumsalz*, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist und 2 Mol. Wasser enthält; das *Silbersalz*, das als weifser Niederschlag ausfällt und sich am Lichte schnell dunkel färbt. — Durch Erhitzen des Ketons mit Schwefelammon im geschlossenen Rohr auf 250° wurde das *o-Cymylacetamid*, $NH_2CO.CH_2.C_6H_3.C_3H_7.CH_3 = 1.3.4$, erhalten, welches aus heifsem Wasser in schneeweifsen Nädelchen, Schmelzp. 112°, krystallisirt. Durch Verseifen dieses Amids mit Natron oder Salzsäure gelangt man zur *o-Cymylessigsäure* oder *p-Methyl-m-propylphenylessigsäure*. Dieselbe ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht. Beide Salze wurden beim Eindampfen ihrer Lösungen zur Trockne als farblose Krystallmassen erhalten, die in dieser Form 1 Mol. Wasser enthielten. Die Versuche zur Darstellung von Condensationsproducten aus dem Methyl-o-Cymylketon mit Hülfe von Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure waren resultatlos. — XXII. *Aethyl-o-Cymylketon*, $CH_3.CH_2.CO.C_6H_3.C_3H_7.CH_3 = 1.3.4$, bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Siedep. 266 bis 269°. — XXIII. *Propyl-o-Cymylketon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_3.C_3H_7.CH_3 = 1.3.4$, ist ein farbloses, sehr angenehm riechendes Oel, das bei 285 bis 287° siedet. Die *Oxime* der beiden Ketone bilden dickflüssige Oele, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. *K.*

Ch. Moureu. Ueber einige von der Acrylsäure derivirende Ketone[1]. — Verfasser hat versucht, die Ketone der Formel $CH_2=CH.COR$ darzustellen. Es sollte dabei gleichzeitig festgestellt werden, ob die allgemeine, von Piria angegebene Methode zur Darstellung der Aldehyde durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren mit Calciumformiat auch bei der Acrylsäure zutrifft. Weder Calciumacrylat noch ein Gemenge von Calciumacrylat und Calciumformiat liefern bei der trockenen Destillation nennenswerthe Producte. Acrylsäurechlorid wirkt auf Zinkäthyl sehr heftig ein. Aus 60 g Säurechlorid wurde nur 1 g eines specifisch sehr leichten Oels erhalten, das leicht Brom absorbirte und mit Phenylhydrazin eine weifse, krystallinische, bei 134 bis 135° schmelzende Verbindung gab. Die Analysenresultate sprechen

[1]) Bull. soc. chim. 9, 568—576.

jedoch nicht zu Gunsten eines Hydrazons. Wegen der geringen Menge mufste eine weitere Untersuchung unterbleiben. Auf Benzol wirkt Acrylsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein unter Bildung von *Phenylvinylketon*, Vinylbenzoyl, Propenoylbenzen, $C_6H_5CO.CH{=}CH_2$. Es wurden verwendet Acrylsäurechlorid 20 g, Benzol 34 g, Aluminiumchlorid 20 g, Schwefelkohlenstoff 60 g. Das in Benzol gelöste Säurechlorid wird zur Mischung der beiden anderen Substanzen tropfenweise zugegeben, wobei von Zeit zu Zeit durch Einstellen des Gefäfses in kaltes Wasser gekühlt wird. Nach zwei Stunden ist die Reaction beendet. Man giefst auf Eis, trennt die Benzollösung, verdampft das Benzol, destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, extrahirt die Destillate mit Chloroform und fractionirt den nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibenden Rückstand im Vacuum. Die unter 20 mm Druck bei 125 bis 160° übergehenden Antheile bilden einen dicken, schwach gelblichen Syrup, der mit dem Vierfachen seines Volums Natriumbisulfit geschüttelt wird. Die entstandene Bisulfitverbindung wird mit verdünnter überschüssiger Sodalösung destillirt. Das Keton findet sich im Destillate in Form langer, feiner, weifser Nadeln vor. Es besitzt aromatischen Geruch, schmilzt bei 42° und fixirt die berechnete Menge Brom. Das *Hydrazon* schmilzt bei 130° und verändert sich leicht. Aus p-Xylol und Acrylsäurechlorid entsteht nach derselben Methode ein Product, das im Vacuum unter 30 mm Druck theilweise bei 180 bis 240° und theilweise bei 255 bis 265° siedet. Die erste, bei 180 bis 240° siedende Fraction enthält das *p-Xylylvinylketon*, 2-Propenoyl-1,4-dimethylbenzen, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH{=}CH_2$, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet lange, glänzende, seidenartige Nadeln, Schmelzp. 77 bis 78°. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nur schwer. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich beim Erhitzen im Oelbade auf 140° zu einem *Hydrazon*, Schmelzp. 132 bis 133°. Dasselbe ist wenig beständig. Die zweite, bei 255 bis 265° siedende Fraction enthält das *p-Xylyläthyl-p-xylylketon*, Dimethyl-1,4-benzenpropan-2,2-OH-1,4-dimethylbenzen, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 52°. Es ist eine gesättigte Verbindung und giebt ein in weifsen Nadeln krystallisirendes *Oxim*. Schmelzp. 82 bis 84°. Das letztere Keton entsteht in gröfserer Menge. *K.*

F. Stanley Kipping. A new synthesis of hydrindone[1]). —

[1]) Chem. News **67**, 35.

Durch Austritt von Salzsäure aus Phenylpropionylchlorid entsteht *Hydrindon*:

$$C_6H_5CH_2CH_2COCl = C_6H_5<^{CH_2}_{CO}>CH_2 + HCl.$$

Das Keton krystallisirt in farblosen Plättchen vom Schmelzp. 41 bis 42° und ist identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Hydrindon. Von Derivaten werden beschrieben das Hydrazon, das Oxim und ein Nitrokörper. Beim Erhitzen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure entsteht ein krystallisirtes Condensationsproduct $C_{18}H_{14}O$. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht eine gelbliche, krystallinische Substanz, die wahrscheinlich eine Hydrocarbonsäure darstellt, die auch durch Einwirkung von Phenylpropionsäure und Phosphorsäureanhydrid entsteht. *Hz.*

Arnold König. Das α-Hydrindon und einige seiner Derivate[1]). — Arnold König untersuchte das α-Hydrindon und seine Derivate. Hydrozimmt-o-carbonsaures Calcium oder noch besser die freie Säure (Wislicenus, Ann. 242, 32—40) spaltet bei der trockenen Destillation $CaCO_3$ resp. CO_2 und H_2O ab und bildet α-Hydrindon, welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bei 40 bis 41° schmilzt. Es besitzt einfaches Molekül, siedet bei 739 mm bei 241 bis 242° und hat bei 42° das spec. Gew. 1,099. Sein Oxim bildet Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 144,5°. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 130 bis 131° und färbt sich an der Luft roth. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. — Wird α-Hydrindon in der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs mit Chlor behandelt, so entsteht ein bei 74,5° schmelzendes Dichlor-α-hydrindon von der Zusammensetzung $C_9H_6Cl_2O$; in concentrirter Lösung entsteht bei längerer Einwirkung Tetrachlorhydrindon:

$$C_6H_4<^{CO}_{CCl_2}>CCl_2$$

feine Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, welche sich, mit verdünnter NaOH und etwas Alkohol erwärmt, in Trichlorvinylbenzoësäure vom Schmelzp. 160° verwandeln. Zincke (Ber. 20, 1269, 2055) erhielt die gleichen Körper aus Dichlor-β-Naphtochinon und giebt die Schmelzpunkte einige Grade höher an. Durch Reduction des α-Hydrindenoxims durch Na-Amalgam in essigsaurer Lösung bildet sich *α-Amidohydrinden*:

[1]) Ann. Chem. 275, 341—351.

$CH—NH_2$
$>CH_2$
CH_2

ein farbloses, anilinähnlich riechendes, bei 200,5° (747 mm) siedendes Oel, welches begierig Kohlensäure anzieht, charakterisirt durch ein bei 208° schmelzendes Chlorhydrat und ein bei 256 bis 257° schmelzendes Sulfat. — Natrium und Wasser reduciren das in Aether gelöste α-Hydrinden nur theilweise zu einem bei 104° schmelzenden Pinacon, die Darstellung des *α-Oxyhydrindens*:

H
COH
$>CH_2$
CH_2

gelingt dagegen leicht durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung des Amidohydrindens. Der Schmelzpunkt des durch Dampfdestillation gereinigten α-Oxyhydrindens liegt bei 54 bis 54,5° (naphtalinartig riechende Krystalle). Durch Destillation über $ZnCl_2$ bildet sich ein Kohlenwasserstoff, dessen Analyse merkwürdigerweise besser auf Hydrinden als auf das erwartete Inden stimmt. *Mg.*

Hans Benedikt. Das β-Hydrindon und einige seiner Derivate [1]). — Die von Baeyer und Pape (Ber. 17, 447) beschriebene o-Phenylendiessigsäure führte Benedikt durch Destillation des Ca-Salzes im Vacuum in das *β-Hydrindon* oder β-Ketohydrinden vom Schmelzp. 61° über. Es riecht jasminartig und siedet bei 220 bis 225°. Als Keton liefert es Oxim und Phenylhydrazon, bei der Oxydation mit wässerigem $KMnO_4$ entsteht Homophtalsäure:

$CH_2—CO_2H$
CO_2H

bei energischer Oxydation mit HNO_3 Phtalsäure. Aus dem β-Hydrindonoxim (Schmelzp. 155°) scheint durch Reduction das β-Amidohydrinden zu entstehen. *Mg.*

Th. Zincke und H. Günther. Ueberführung von Pentenderivaten in Indenderivate [2]). — Hexachlor-o-diketo-R-hexen (Cyklo- oder kürzer C-Hexen) liefert eine Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure (C-Pentencarbonsäure), die nach den Beobachtungen von Zincke und Küster beim Erwärmen mit Wasser unter Frei-

[1]) Ann. Chem. 275, 351—356. — [2]) Daselbst 272, 243—270.

werden von Kohlensäure und Salzsäure unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers zersetzt wird. Analog verhält sich die durch Erhitzen der obigen Säure von Zincke und Küster dargestellte isomere Säure. Die abgeschiedene Verbindung ist in beiden Fällen identisch. Das Zersetzungsproduct ist ein *Perchlorketoinden* von der Formel

```
           CCl CO
   Cl.C//\  /\
       |   |   CCl
   Cl.C\\ / \ //
         CCl CCl
```

Die Zersetzung der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure erfolgt gemäfs der nachstehenden Gleichung:

$$2C_6Cl_6H_2O_3 + H_2O = C_9Cl_6O + 3CO_2 + 6HCl.$$

Die Bildung der Verbindung C_9Cl_6O kann man sich so erklären, dafs die Condensation der beiden Pentenringe vor der völligen Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure erfolgt und zwar so, dafs der eine Ring unter Wasseraufnahme sich öffnet, wodurch eine α-Ketonsäure entstehen würde, und dafs diese nun unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure sich mit der unveränderten Säure verbindet:

```
COOH.C(OH)----------------Cl              COOH.C(OH)
     /\      |     COOH  |                     /\
 ClC    C|Cl2            |C====CCl        ClC    C.CCl=C.Cl
  |     |  OH.C/         |                 |     |       |
 ClC----C|Cl2   |     H  |C.Cl2—CCl2      ClC----C.CCl2—CCl2
                OH                         entstandene Oxysäure
```

Diese Oxysäure verliert nunmehr CO_2 und $2HCl$ und es entsteht die obige Verbindung C_9Cl_6O. Dafs diese Verbindung ein Perchlorketoinden ist, schliefsen Verfasser aus verschiedenen Umsetzungen, es zeigt dieselbe ein analoges Verhalten dem Dichlorketoinden. Mit Anilin liefert die Verbindung C_9Cl_6O das Anilid $C_9Cl_5O(NHC_6H_5)$, das durch Behandlung mit Schwefelsäure übergeht in $C_9Cl_5O(OH)$. Durch Behandeln mit Chlor giebt die Oxyverbindung das Product $C_9Cl_6O_2$, das durch Alkali in eine Säure $C_9Cl_6H_2O_3$ übergeführt wird. Mit unterchlorigsauren Salzen liefert diese Säure $C_9Cl_7HO_3$, das durch Alkali in Chloroform und Tetrachlorphtalsäure zerfällt. Andererseits nimmt die Verbindung C_9Cl_6O 2 At. Halogen auf, giebt ein *Perchlorketohydrinden*, das beim Spalten mit Alkali die Perchlor-o-vinylbenzoësäure, $C_9Cl_7HO_2$, liefert. Diese vorstehend angedeuteten Umsetzungen des Körpers C_9Cl_6O vollziehen sich nach nachstehenden Gleichungen:

$$C_9Cl_6O + NH_2C_6H_5 = C_9Cl_5(NH.C_6H_5)O + HCl$$
$$C_9Cl_5(NHC_6H_5)O + H_2O = C_9Cl_5(OH)O + NH_2C_6H_5$$
$$C_9Cl_5(OH)O + Cl_2 = C_9Cl_6O_2 + HCl$$
$$C_9Cl_6O_2 + H_2O = C_6Cl_4<{}^{COOH}_{COCHCl_2}$$
$$C_6Cl_4<{}^{COOH}_{CO.CHCl_2} + HClO = C_6Cl_4<{}^{COOH}_{COCCl_3} + H_2O$$
$$C_6Cl_4<{}^{COOH}_{COCCl_3} + H_2O = C_6Cl_4<{}^{COOH}_{COOH} + CHCl_3$$
$$C_9Cl_6O + Cl_2 = C_9Cl_8O$$
$$C_9Cl_8O + H_2O = C_6Cl_4<{}^{COOH}_{CCl=CCl_2} + HCl.$$

Schliefslich ist es den Verfassern noch gelungen, das Sauerstoffatom in C_9Cl_8O durch Chlor zu ersetzen, und sie sind somit zu *Perchlorinden*, C_9Cl_8, gelangt. — *Darstellung und Eigenschaften des Perchlor- oder Hexachlorketoindens.* Das Perchlorketoinden von der Formel C_9Cl_6O bildet sich aus der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, sowie aus dem Isomeren dieser Säure, wenn man die Säure mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet goldglänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 148 bis 149° und liefert ein bei 255° unter Schwärzung schmelzendes Oxim. Das *Perchlor-α-anilido-α-ketoinden*, $C_9Cl_5(NHC_6H_5)O$, entsteht, wenn man das Perchlorketoinden in kochendem Alkohol löst und hierzu eine heifse alkoholische Lösung von Anilin fügt. Dunkelrothe, stark glänzende Nadeln. Schmelzp. 236 bis 237°. Nur wenig löslich in Alkohol, leichter löslich in heifsem Eisessig, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. *Perchlor-α-toluido-α-ketoindon*, $C_9Cl_5(NHC_7H_7)O$. Analog dargestellt. Schmelzp. 243°. Das *Pentachlor-α-oxy-α-ketoinden*:

$$C_6Cl_4\left\langle {}^{CO}_{C.OH} \right\rangle CCl,$$

bildet sich aus dem Perchlorinden durch Einwirkung von Alkali oder aus den beschriebenen Aminderivaten durch mehrstündiges Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Krystallinisches, orangefarbenes Pulver vom Schmelzp. 177°. Das Hydrat dieser Verbindung

$$C_6Cl_4\left\langle {}^{C(OH)_2}_{COH} \right\rangle CCl$$

bildet sich aus dem Natriumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure, es besteht aus einem lachsfarbenen Niederschlag, der sich bei 110° unter Wasserabgabe orange färbt und dann bei 174 bis 177°

schmilzt. Das Natriumsalz des Perchloroxyketoindens, $C_9Cl_5H_4O_8Na$, besteht aus rothen Nadeln, das Anilinsalz, $C_{15}Cl_5H_8NO_2$, aus rothen Blättern oder Nadeln vom Schmelzp. 205°, das Methylat, $C_{10}H_5Cl_5O_3$ (durch Kochen mit Methylalkohol gewonnen), bildet lange, feine, rothgelbe Nadeln, das Aethylat bildet wenig beständige, gelbe Nadeln, die Acetylverbindung (Kochen mit Essigsäureanhydrid) goldglänzende Nadeln (aus Benzin) vom Schmelzp. 178 bis 179°. *Hexachlor-α-diketohydrinden*:

$$C_6Cl_4<{}^{CO}_{CO}>CCl_2,$$

entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pentachlorketoinden in der zehnfachen Menge Eisessig. Es besteht aus weifsen, körnigen Aggregaten vom Schmelzp. 155 bis 156°. Die *Hexachloracetophenoncarbonsäure*, $COOH.C_6Cl_4.CO.CHCl_2$ (1:2), wird erhalten, indem man Hexachlordiketon mit der zehnfachen Menge Methylalkohol übergiefst, unter Eiskühlung concentrirte, mit Methylalkohol vermischte Kalilauge zugiebt und schliefslich das Ganze in überschüssige, verdünnte Salzsäure einträgt. Farblose Nadeln (aus Benzinbenzol). Schmelzp. 192 bis 193°. Die *Heptachloracetophenoncarbonsäure*, $COOH.C_6Cl_4.CO.CCl_3$ (1:2), entsteht, wenn man die vorige Säure in Soda löst und Chlor einleitet. Farblose Krystallkörner (aus Eisessig). Schmelzp. 240 bis 241°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird die *Tetrachlorphtalsäure*, $C_6Cl_4(COOH)_2$, gebildet. Blättchen. Schmelzp. 249 bis 250°. Das *Octochlor-α-ketohydrinden*:

$$C_6Cl_4<{}^{CO}_{CCl_2}>CCl_2,$$

erhält man am besten bei Einwirkung von Braunstein und Salzsäure auf Perchlorketoinden. Man erhitzt fünf bis sechs Stunden im geschlossenen Rohr bei 180°. Krystallkörner (aus Benzin). Schmelzp. 112 bis 113°. Wird Perchlorketoinden im Rohr mit Brom auf 40 bis 50° erwärmt, so entsteht das *Hexachlordibrom-α-ketohydrinden*:

$$C_6Cl_4<{}^{CO}_{CClBr}>CCl.Br.$$

Kleine, weifse Krystalle. Schmelzp. 105 bis 106° unter Aufkochen. Die *Perchlor-o-vinylbenzoësäure*, $COOH.C_6Cl_4.CCl{=}CCl_2$, wird gewonnen, wenn Perchlorketohydrinden mit 10proc. Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt wird und man nach eingetretener Lösung und Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure ansäuert. Weifse, glänzende Krystallnadeln (aus verdünnter

Essigsäure). Schmelzp. 158 bis 159°; der Methylester bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 77 bis 78°. Das *Octochlorinden*:

$$C_6Cl_4\langle \begin{matrix} CCl_2 \\ CCl \end{matrix} \rangle CCl,$$

entsteht, wenn man das Ausgangsmaterial C_9Cl_6O zwei Stunden mit PCl_5 auf 190 bis 200° erhitzt. Weifse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 85°. *Tr.*

S. Tanatar. Ueber die beiden Modificationen des Benzophenons[1]). — Die *labile* Form des Benzophenons kann in beliebigen Quantitäten durch Kochen der *stabilen* Form erhalten werden. Das Molekulargewicht beider Modificationen ist das gleiche. Bei der Umwandlung der festen labilen Form in die feste stabile Form werden pro Grammmolekel 0,6 Cal. frei. Die molekulare Umwandlungswärme der geschmolzenen labilen Form in die feste stabile beträgt 3,7 Cal., die der geschmolzenen stabilen Form in die feste labile 3,8 Cal., hiernach scheint in flüssigem Zustande nur eine Form des Benzophenons zu existiren. *K.*

M. Nencki. Synthese aromatischer Oxyketone[2]). — Beim Erwärmen von Phenolen mit organischen Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen Oxyketone. Verwendet man aber gleichzeitig Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid als Condensationsmittel, so treten in den Benzolkern noch weitere Säureradicale ein. Auf diese Weise sind von Crépieux[3]) Resodiacetophenon und Gallodiacetophenon, und von Vogelsanger Gallacetobenzophenon dargestellt worden. Zur Herstellung des letzteren wurden 15 g Zinkchlorid, 40 g Eisessig, 10 g Gallobenzophenon auf dem Wasserbade gelöst und dann zur Lösung vorsichtig 10 g Phosphoroxychlorid zugetropft. Zur Abscheidung des entstandenen Productes wurde die Reactionsmasse in kaltes Wasser gegossen. Der hierbei erhaltene, harzige Niederschlag wurde dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich aber, dafs in dieser Substanz der Ester, d. h. das *Acetylgallacetobenzophenon*, $C_6H(OH)_2O.COCH_3.COCH_3.COC_6H_5$, vorlag. Farblose, rhombische Nadeln, Schmelzp. 165°. Das *Monohydrazon* desselben, $C_{23}H_{20}O_5N_2$, fällt in gelben Nadeln aus, Schmelzp. 248 bis 249°. Durch Verseifung des Esters in saurer Lösung (mit 20 Thln. 70 proc. Schwefelsäure auf 1 Thl. Substanz) entsteht das *Gallacetobenzophenon*, $C_6H(OH)_3.COC_6H_5.CO.CH_3$. Dasselbe ist ein Farbstoff, der mit Thonerdebeizen gelb färbt. Das *Hydrazon* desselben,

---

[1]) Ber. 26, Ref. 380. — [2]) Daselbst, Ref. 587. — [3]) Ber. 24, 770.



$C_{27}H_{27}O_3N_4$, bildet unbeständige, gelbe Nadeln, Schmelzp. 233 bis 234°. Acetylgallacetobenzophenon liefert bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat nur ein Monoacetylderivat, während Gallobenzophenon den zu erwartenden Triacetylester giebt. Es geht daraus hervor, dafs in den Oxyketonen, die ein Acetyl enthalten, die Anzahl der Hydroxyle nicht mit Acetanhydrid bestimmt werden kann. Weitere Versuche des Verf. bezweckten die Gewinnung von Oxyketonen aus Phenolen und halogenirten Fettsäuren. In dieser Absicht wurden gleiche Theile Chloressigsäure, Phenol und Zinkchlorid unter Umrühren etwa zehn Minuten lang auf 140° erwärmt und dann mit kaltem Wasser behandelt. Das entstandene Product ist anfangs ölig, erstarrt aber alsbald zu farblosen Krystallen, die jedoch nicht das Keton, sondern den bei 44° schmelzenden *Ester*, $C_6H_5O.CO.CH_2Cl$, darstellen. Von gleichem Resultat war der Versuch, wenn das Zinkchlorid durch Phosphoroxychlorid ersetzt wurde. Dagegen entstand aus Pyrogallol, Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid das *Gallochloracetophenon*, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168°, die sich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht lösen. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet es Halogen ab. Das *Hydrazon* desselben, $C_{20}H_{20}O_3N_4$, bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 197 bis 198°. Beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung wird das *Anilid*, $C_{14}H_{13}O_4N$, erhalten, das aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Blättern krystallisirt. Schmelzp. 132°. Beim Kochen des Gallochloracetophenons mit Calciumcarbonat entsteht unter Abspaltung von Salzsäure ein *Anhydroglycogallol*, $C_8H_6O_4$, das aus Wasser in kleinen, bei 224° schmelzenden Prismen krystallisirt. Aus Pyrogallol und Bromessigsäure entsteht das *Gallobromacetophenon*, Schmelzp. 159°. *K.*

George D. Moore und Daniel F. O'Regan. Bildung substituirter Benzophenone [1]. — Die Verfasser haben durch Erhitzen von substituirten Benzoësäureanhydriden mit Benzol und P_2O_5 folgende Benzophenone dargestellt: *m-* und *p-Brombenzophenon*; *o-*, *m-* und *p-Chlorbenzophenon*; *o-Nitrobenzophenon*, Schmelzp. 104 bis 105°; *m-Nitrobenzophenon*, Schmelzp. 94 bis 95°; *p-Nitrobenzophenon*, Schmelzp. 137 bis 138°. Die Ausbeute an o-Nitrobenzophenon war so gering, dafs eine weitere Untersuchung unterbleiben mufste. *K.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aethern der m-Oxy-

[1] Chem. Centr. 64, II, 938.

p-dialkylamidobenzophenone [1]). — Es wird zunächst das Anilid der Methoxyl- oder Benzyl-m-oxybenzoësäure dargestellt. Letztere werden durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid und einer tertiären Base in farbstoffartige Condensationsproducte verwandelt, die sich nun beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Anilin und m-substituirte Benzophenone spalten. Es wurden dargestellt: m-Methoxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 67°; m-Methoxy-p-diäthylamidobenzophenon, Schmelzp. 121°; m-Aethoxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 90°; m-Aethoxy-p-diäthylamidobenzophenon, Schmelzp. 104°; m-Benzyloxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 86°. Aus diesen Benzophenonen lassen sich dieselben Triphenylmethanfarbstoffe darstellen, die man auch aus m-substituirten Benzaldehyden erhält. *K.*

Br. Lachowicz [2]) beschrieb einige von ihm dargestellte Benzoin- und Benzilanilide [3]). Er erhielt das schon von K. Voigt [4]) beschriebene *Benzoinanil*, $(C_6H_5-CHOH)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$, vom Schmelzp. 99°, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Anilin und Benzoin bei Wasserbadtemperatur oder in alkoholischer Lösung und ebenso beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von Benzoin- und Anilinchlorhydrat. Durch alkoholische Kalilauge wird das Benzoinanil nicht verändert. Das *chlorwasserstoffsaure Salz*, $C_{20}H_{17}ON.HCl$, krystallisirt in kurzen, farblosen, bei 185° schmelzenden Nadeln. *Benzoinanilanilid*, $(C_6H_5-CH-NHC_6H_5)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$, durch Erhitzen von Benzoin (1 Mol.) mit Anilinchlorhydrat (2 Mol.) oder von Benzoinanil (1 Mol.) mit Anilinchlorhydrat (1 Mol.) oder auch von Benzoinanilchlorhydrat mit Anilin gewonnen, bildet farblose, bei 125° schmelzende Nadeln und verhält sich gegen Alkalien und Säuren indifferent. Durch Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen in eine ätherische Lösung des Benzoinanilanilids erhält man ein Nitrosoproduct in hellgelben Nädelchen, welche deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigen. Beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen von Benzoinanil mit Anilin im offenen Kölbchen auf 180° entsteht das schon von M. Siegfeld [5]) beschriebene *Benzildianil*, $(C_6H_5-C=NC_6H_5)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$, welches aus Alkohol in gelben, rhombischen, bei 142° schmelzenden

[1]) Ber. 26, Ref. 258. D. R.-P. Nr. 65952. — [2]) Wien. Akad. Ber. 102 (II b), 269. — [3]) Verfasser bezeichnet mit „anil", „tolil" solchen Anilin-, bezw. Toluidinrest, welcher den Ketonsauerstoff, mit „anilid", „toluid" solchen, welcher die Hydroxylgruppe ersetzt. — [4]) JB. f. 1886, S. 1653 ff. — [5]) JB. f. 1892, S. 1157; Ber. 25, 2601.

Tafeln krystallisirt, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich ist, und durch Mineralsäuren sofort zersetzt wird. Das durch Erhitzen von Benzoinanil (6 g) mit p-Toluidinchlorhydrat (3 g) auf circa 165° erhaltene *Benzoinanil-p-toluid*, $(C_6H_5-CH.NHC_7H_7)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$, stellt farblose, bei 139° schmelzende Prismen dar. *Benzilanil-p-tolil*, $(C_6H_5-C=NC_7H_7)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$, durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen eines Gemisches von Benzoinanil (8 g) mit p-Toluidin (3 g) dargestellt, erscheint in gelben, flachen, bei 135° schmelzenden Nadeln. Analog dem Benzoinanilanilid wurde das *Benzoin-p-tolil-p-toluid*, $(C_6H_5-CHNHC_7H_7)(C_6H_5-C=NC_7H_7)$, durch Einwirkung von salzsaurem p-Toluidin (1 Mol.) auf Benzoin-p-tolil (1 Mol.) in langen, farblosen, bei 155 bis 156° schmelzenden Prismen erhalten und verhält sich dasselbe gegen Säuren, Alkalien und salpetrige Säure ganz ebenso wie das Benzoinanilanilid. *Benzildi-p-tolil*, $(C_6H_5-C=NC_7H_7)(C_6H_5-C=NC_7H_7)$, durch acht- bis neunstündiges Erhitzen von Benzoin-p tolil mit p-Toluidin im offenen Kölbchen auf circa 180° dargestellt, bildet gelbe, flache, bei 162° schmelzende, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht lösliche Nadeln. *Benzoin-p-tolil-anilid*, $(C_6H_5-CHNHC_6H_5)(C_6H_5-C=NC_7H_7)$, entsteht beim Erhitzen von Benzoin-p-tolil (5 g) mit salzsaurem Anilin (2,2 g) auf circa 160° und krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, langen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Es ist isomer mit dem Benzoinanil-p-toluid und unterscheidet sich von demselben dadurch, dafs es nicht so leicht in die gleichwerthigen Benzoinbiderivate zersetzt wird. Endlich wurde noch das mit dem Benzilanil-p-tolil identische *Benzil-p-tolilanil*, $(C_6H_5-C=NC_6H_5)(C_6H_5-C=NC_7H_7)$, durch achtstündiges Erwärmen von Benzoin-p-tolil (10 g) mit Anilin (3,2 g) im offenen Kölbchen auf 180° und zwar ebenfalls in gelben, flachen, bei 135° schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Darstellung aller hier beschriebenen Verbindungen wurde die Bildung einer stereoisomeren Form nicht beobachtet. *Wt.*

Maurice Delacre. Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil[1]). — Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil bei Wasserbadtemperatur entsteht ein Körper, der durch alle seine Eigenschaften als *Benzoin* nachgewiesen werden konnte. Die Wirkung des Zink-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 26, 268—271.

äthyls auf das Diketon ist also eine reducirende, da 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden. *Hr.*

Emil Fischer. Alkylderivate des Benzoins[1]. — Das Benzoin, welches als eine Ketose zu betrachten ist, wird durch alkoholische Salzsäure leicht alkylirt. Die entstehenden Producte zeigen noch die Reactionen eines Ketons. Es ist nothwendig, bei der Alkylirung des Benzoins das Ausgangsmaterial aus reinem Bittermandelöl zu bereiten, da bei Anwendung technischen Benzaldehyds das Product kleine Mengen von Chlor hartnäckig zurückhält. Wird eine heifs bereitete Lösung von 1 Thl. Benzoin in 15 Thln. Methylalkohol mit gasförmiger Salzsäure bei 30 bis 40° behandelt, so scheidet die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Wasserzusatz ein Oel ab. Dasselbe wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Substanz bald und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroin gereinigt, wobei dieselbe durch Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung in schönen, weifsen Nadeln erhalten wird, die bei 47° sintern und bei 49 bis 50° (corrigirt) schmelzen. Diese Substanz ist *Methylbenzoin*, $C_6H_5.CO.CH(OCH_3).C_6H_5$. Dasselbe destillirt in kleiner Menge unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Salpetersäure wird es zu Benzil oxydirt, gegen Salzsäure ist es beständiger als die Alkoholglucoside. Mit Phenylhydrazin giebt es ein *Hydrazon*, welches kaum Neigung zum Krystallisiren zeigt. Mit Hydroxylamin liefert es das *Methylbenzoinoxim*, $C_6H_5.C(NOH).CH(OCH_3).C_6H_5$, welches bei 125° zu sintern beginnt und bei 130 bis 132° (uncorrigirt) schmilzt. Die Verbindung destillirt in einer Kohlensäureatmosphäre theilweise unzersetzt, sie löst sich leicht in Alkokol und Aether und wird auch von heifsem Wasser merklich aufgenommen. Das Oxim löst sich in rauchender Salzsäure und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Beim Kochen der salzsauren Lösung wird es in seine Componenten gespalten. *Aethylbenzoin* wird wie die Methylverbindung gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Es beginnt bei 57° zu sintern und schmilzt bei 62° (corrigirt), während der Schmelzpunkt des von Limpricht und Jena[2] beschriebenen Aethylbenzoins bei 95° liegt. Das Oxim und Phenylhydrazon sind Oele, welche nicht krystallisirt erhalten werden. *Hr.*

W. Baumeister. Ueber die Darstellung der Oxyxanthone

---

[1]) Ber. 26, 2412—2415. — [2]) Ann. Chem. 155, 97.



aus den Salolen mehrwerthiger Phenole [1]). — Aehnlich wie das Salol beim Erhitzen in das Xanthon übergeht [2]):

$$C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5} = C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4 + H_2O,$$

liefern auch die Salole mehrwerthiger Phenole Oxyxanthone. Das nach Patentvorschrift von F. v. Heyden und M. Nencki (D. R.-P. Nr. 43713) dargestellte *Disalicylresorcin*, $C_6H_4[O.CO.C_6H_4.OH]_2$, weifse Nadeln, Schmelzp. 111°, wurde nach mehrstündigem Erhitzen destillirt und das Product durch Alkohol in das darin unlösliche, aus Eisessig in Nadeln, Schmelzp. 256°, krystallisirende *Dixanthon*, und in Alkohol lösliche *3-Oxyxanthon*, Schmelzp. 157 bis 158°, geschieden. Neben dem letzteren Körper wurde auch in Form seines schwer löslichen Natriumsalzes das *1-Oxyxanthon* aufgefunden und isolirt. Es sind das also dieselben Körper, die auch aus Salicylsäure, Resorcin und Eisessig neben einander entstehen. Unter denselben Bedingungen liefert das *Disalicylhydrochinon*, Nadeln, Schmelzp. 148°, *2-Oxyxanthon* neben *Xanthon*. Auch das von der bei 216° schmelzenden Naphtolcarbonsäure derivirende *Dinaphtsalicylresorcin*, $C_6H_4(O.CO.C_{10}H_6OH)_2$, Nadeln, Schmelzp. 232 bis 233°, liefert bei der trockenen Destillation ein Destillat, welches ein schwer zu isolirendes *Oxyphenonaphtoxanthon* neben *γ-Dinaphtoxanthon* enthält. Das letztere verdankt seine Entstehung der theilweisen Verseifung des Dinaphtosalicylresorcins zur *β*-Naphtolcarbonsäure, welche, wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, bei der trockenen Destillation dasselbe *γ*-Dinaphtoxanthon liefert. *v. N.*

E. Dreher und St. v. Kostanecki. Ueber die Constitution der Monooxyxanthone [3]). — Angesichts der grofsen Verschiedenheit der Eigenschaften der Monooxyxanthone war es von Wichtigkeit, die Constitution der beiden, aus Resorcin und Salicylsäure entstehenden *α*- und *β*-Monooxyxanthone experimentell zu prüfen. Durch Ueberführung des *α*-Oxyxanthons bei der Zinkstaubdestillation in das Methylendiphenylenoxyd (Xanthen) ist dieses Problem für den ersten Körper von Graebe [4]) gelöst worden, für den zweiten, das *β*-Monooxyxanthon, haben es gegenwärtig die Verfasser auf dieselbe Weise durchgeführt. Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen wurde wie folgt erledigt: Aus Salicylsäure und m-Xylorcin wurde mit Hülfe von Essigsäure-

---

[1]) Ber. 26, 79—82. — [2]) Seiffert, J. pr. Chem. [2] 31, 478. — [3]) Ber. 26, 71—78. — [4]) Ann. Chem. 254, 299.



anhydrid das einzige hier theoretisch mögliche *1-Oxy-2, 4-dimethylxanthon*,

O CH$_3$

CH$_3$,

CO OH

gelbe Nadeln, Schmelzp. 160°, dargestellt. Die Trennung dieses Körpers von gleichzeitig entstehendem Xanthon gelang durch häufiges Krystallisiren aus Alkohol, in welchem das Xanthon leichter löslich ist. Die alkoholische Lösung des Oxydimethylxanthons giebt auf Zusatz von Natronlauge ein intensiv gelbes, selbst in kochendem Wasser vollständig unlösliches Natriumsalz. In diesen Eigenschaften gleicht das Oxydimethylxanthon völlig dem α-Oxyxanthon und dem aus dem Orcin entstehenden α-Oxymethylxanthon, was für das Hydroxyl dieser Körper ebenfalls die Stellung 1 anweist. Für das OH des β-Oxyxanthons bleibt alsdann die Formel mit der Stellung 3 übrig. Der Unterschied in der Färbung der vier isomeren Monoxyxanthone ist durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, des OH, von dem Chromophor CO bedingt. — Für das vom Brenzcatechin derivirende 4-Oxyxanthon wurde von Herrn Schidrovitz die Ueberführbarkeit in das Xanthen bewiesen. Bei der Darstellung jenes Körpers tritt ein in Alkohol sehr schwer lösliches Nebenproduct auf, das *o-Dixanthon*,

O O——C$_6$H$_4$

CO

CO

dessen Ausbeute erhöht wird, wenn man bei der Destillation auf 1 Mol. Brenzcatechin 2 Mol. Salicylsäure anwendet. Aus Eisessig lange Nadeln, Schmelzp. 317°. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz löslich. — Beim Methyliren verhalten sich die Monooxyxanthone ähnlich wie die in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffe, z. B. Gentisin- und Quercetin; die Einführung der Methylgruppen erfolgt nicht immer gleich leicht und es scheint, dafs das in der Orthostellung (1) befindliche Hydroxyl nicht methylirbar ist. Es wurde nämlich constatirt, dafs das 1-Oxyxanthon keine und das 1, 3-Isoeuxanthon nur eine Methylgruppe aufnimmt; dieses letztere bildet dabei den *1, 3-Isoeuxanthonmonomethyläther*, der aus Eisessig in Nadeln, Schmelzp. 145°, krystallisirt. In Alkohol schwer löslich, bildet er ein schwer lösliches, gelbes Natronsalz (Nadeln). Dagegen bilden

die drei anderen Monooxyxanthone leicht die entsprechenden Methyläther und zwar: *2-Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weifse Nadeln, Schmelzp. 131,5°, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz löslich; *3-Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weifse Nadeln, Schmelzp. 128,5°, in concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz löslich; *4-Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weifse Nadeln, Schmelzp. 165, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. *v. N.*

Maurice Delacre. Einwirkung von Wärme auf das Dypnon[1]). — Den von Engler und Dengler[2]) beim Erhitzen von Acetophenon im zugeschmolzenen Rohr erhaltenen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O$ und dem Schmelzp. 109° hatte Verfasser schon früher unter den Producten der Einwirkung von Wärme auf das von ihm entdeckte Dypnon[3]) das dem Mesityloxyd entsprechende Derivat des Acetophenons, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>CH:CH.CO.C_6H_5$, beobachtet. Um die Bedingungen, unter welchen sich dieser Körper bildet, festzustellen, wurden gleiche Mengen von Dypnon zunächst unter gewöhnlichem Druck während verschiedener Zeitdauer ($3^1/_2$ bis 50 Stunden) auf 300° erhitzt. Während dieser Zeit destillirten nur geringe Flüssigkeitsmengen, die sich mit der Zeitdauer vermehrten. Die erhitzten Massen wurden alsdann unter 16 mm Druck im Chlorzinkbade destillirt. Es zeigte sich, dafs, je länger unter gewöhnlichem Druck erhitzt worden war, desto gröfser der Antheil der bei gleichen Temperaturen erhaltenen Fractionen an fester Substanz war. Der Gehalt an dem Körper der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O$ in der bei 200 bis 250° unter 16 mm Druck übergehenden Fraction war am gröfsten, und zwar für den Fall, dafs die anfängliche Erhitzung des Dypnons neun Stunden lang gedauert hatte. Der entstandene Körper wird im Vacuum vom Dypnon abfiltrirt und bei Luftabschlufs aus Alkohol umkrystallisirt. Er schmilzt bei 110,5°; Molekulargewicht gefunden 202 bis 213, berechnet 220. Aus der alkoholischen Lösung des Körpers scheidet sich allmählich ein weifses, aus sehr kleinen Nädelchen bestehendes Product ab, welches gegen 250° schmilzt und in den meisten Mitteln unlöslich ist. Acetylchlorid und Benzylchlorid nehmen die Verbindung in der Wärme mit schön smaragdgrüner Färbung auf, die Lösung in Benzaldehyd ist röthlich und fluorescirt. Die Zusammensetzung dieses Körpers

[1]) Belg. Acad. Bull. 26, 534—543. — [2]) JB. f. 1893, S. 1443. — [3]) JB. f. 1890, S. 1323.

entsprach der Formel $C_{12}H_{16}O_2$. Die bei der oben beschriebenen Operation erhaltenen Fractionen von höherem Siedepunkt bestanden zum gröfsten Theil aus Triphenylbenzol. *Hr.*

E. Knoevenagel und R. Weifsgerber. Ueber Benzylidendesoxybenzoin[1]). — Bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoin in Gegenwart von Alkalien entsteht aufser den isomeren Benzamaronen ein gut krystallisirender, bei 100° schmelzender Körper, welcher sich als *Benzylidendesoxybenzoin*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \\ \because \\ C_6H_5.CH \end{matrix},$$

erwies. In reichlicherer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn die Condensation bei einem grofsen Ueberschufs von Benzaldehyd vorgenommen wird. 5 g Desoxybenzoin wurden in 25 g Benzaldehyd und dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und die mit Eiswasser gekühlte Mischung mit einer erkalteten Lösung von 2 g Kali in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Die Condensation ging innerhalb zwei bis drei Tagen anfangs unter Eiskühlung, später bei Zimmertemperatur von statten. Der abgeprefste, mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser gewaschene Krystallbrei wird getrocknet und mit wenig Alkohol zu einem Brei angerieben und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Hierbei geht fast nur das Benzylidendesoxybenzoin in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in centimeterlangen, glänzenden Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 100° schmelzen. Die Ausbeute übersteigt nicht 40 Proc. vom angewandten Desoxybenzoin. Der Rest des Desoxybenzoins wird zur Bildung der Benzamarone verwandt. Das Benzylidendesoxybenzoin ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heifsem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. — Beim Erhitzen des Ketons mit der gleichen Gewichtsmenge von salzsaurem Hydroxylamin auf 180° entsteht eine in Säuren und Alkalien unlösliche Substanz, welche bei 208 bis 209° schmilzt. Sie ist in Aether leicht löslich, ebenso in heifsem Alkohol und Eisessig und scheidet sich aus beiden Mitteln beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Der Körper ist entweder das normale *Oxim* des *Benzylidendesoxybenzoins* oder besitzt wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien die Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{-}C.C_6H_5 \\ \vdots \quad\quad \| \\ C_6H_5.CH \quad N \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix}$$

[1]) Ber. 26, 441—446.

Beim Erhitzen des Benzylidendesoxybenzoins mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bildet sich das *Phenylhydrazon* vom Schmelzp. 163 bis 164°, dessen Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol eine himmelblaue Fluorescenz zeigen. Die ungesättigte Natur des Benzylidendesoxybenzoins liefs sich durch die Anlagerung von Desoxybenzoin leicht nachweisen, nachdem Versuche, diesen Nachweis durch Anlagerung von Wasserstoff oder von Brom nachzuweisen, keinen Erfolg gehabt hatten. Diese Anlagerung findet leicht bei Gegenwart von Natriumalkoholat bei niederer Temperatur statt. Die entstandene Verbindung wurde durch Schmelzpunkt und übrige Eigenschaften mit dem Benzamaron identificirt. Die folgende Gleichung veranschaulicht diese Reaction:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.COC_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}H \end{matrix} + C_6H_5.CHNa.CO.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CNa.COC_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.COC_6H_5 \end{matrix}$$

Die entstandene Natriumverbindung wird dann vermuthlich durch Alkohol unter Regeneration des Natriumalkoholats zersetzt. In gleicher Weise findet die Anlagerung von Benzylcyanid an Benzylidendesoxybenzoin statt. Eine alkoholische Lösung der beiden Körper erstarrt nach dem Hinzufügen einer kleinen Menge Natriumalkoholat zu einem Krystallbrei. Der entstandene Körper schmilzt bei 205 bis 210°, zeigt grofse Aehnlichkeit mit Benzamaron und krystallisirt aus heifsem Benzol und Eisessig in prächtigen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist ziemlich beständig gegenüber verdünnten Säuren, selbst bei hoher Temperatur, wird jedoch von Alkalien beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung harziger Substanzen zersetzt. — Der Körper ist als *α-β-γ-Triphenyl-γ-benzoylbuttersäurenitril*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.COC_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix}$$

zu bezeichnen. Es gelingt, den dem Benzamaron völlig analog constituirten Körper durch fractionirte Krystallisation in zwei Raumisomere vom Schmelzp. 183 bis 184° und 219 bis 220° zu zerlegen. Auf einfacherem Wege wurde derselbe Körper durch Anlagerung von Desoxybenzoin an α-Phenylzimmtsäurenitril erhalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CN \\ C_6H_5.\ddot{C}H \end{matrix} + C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.COC_6H_5 \end{matrix}$$

Das entstandene Product zeigte völlige Identität mit dem Benzoyltriphenylbuttersäurenitril, konnte jedoch nicht in stereoisomere Modificationen zerlegt werden. *Hr.*

Alex. Smith. Ueber die Condensation von Aceton mit Benzoin mittelst Cyankalium[1]. — Benzoin vereinigt sich mit Aceton unter dem Einflufs von Cyankalium zu einer Substanz der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2$. Verfasser bezeichnet die Verbindung als *Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol* von folgender Formel:

```
                 CO
          H2C/    \CH
             |     ||
  C6H5.HC\    /C.C6H5
          OH.C.C6H5
```

Zur Darstellung dieser Substanz werden 15 g Benzoin, 5 g Aceton, 30 g Alkohol, 1 bis 2 g Wasser und 1 g Cyankalium im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der zu langen, weifsen Nadeln erstarrte Inhalt des Rohres abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Eisessig gewaschen und schliefslich aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung stellt dünne, lange, weifse Nadeln, Schmelzp. 248°, dar. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin wird ein *Monoxim* bezw. *Monohydrazon* erhalten. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, Schmelzp. 233 bis 234°, letzteres krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, Schmelzp. 197°. Beim Kochen mit Acetanhydrid während zweier Stunden unter Zusatz einer kleinen Menge von Zinkchlorid oder leichter beim Kochen in Essigsäurelösung mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht eine Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 189° schmilzt. Dieselbe ist das *Acetylderivat* eines *Triphenylphenols*, da bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Triphenylphenol erhalten wird. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln, Schmelzp. 226°. Es ist in Kalilauge unlöslich, wird aber von Natrium in Benzollösung angegriffen und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Phenylhydrazin wirkt nicht ein. Zur Ueberführung des Phenols in den entsprechenden Kohlenwasserstoff wurde es mit Zinkstaub destillirt, wobei eine aus Eisessig in federartigen Nadeln krystallisirende, bei 157° schmelzende Verbindung erhalten wnrde. Leider war die Menge der Substanz nicht zur Analyse hinreichend. Verfasser vermuthet aber in dieser

---

[1]) Ber. 26, 65—71.

Substanz das *1, 2, 3-Triphenylbenzol* und giebt in Folge dessen der Acetylverbindung die folgende Formel:

$$\begin{array}{ccc} & C.OCOCH_3 & \\ CH & & CH \\ C_6H_5C & & C.C_6H_5 \\ & C.C_6H_5 & \end{array}$$

Die genannten Umwandlungen bilden den Beweis für die angegebene Constitution der Verbindung $C_{24}H_{20}O_2$. Am Schlufs der Mittheilung wird der Verlauf der Reaction erklärt. *K.*

Diketone.

Francis R. Japp und F. Klingemann[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Reduction von α-Diketonen.* Sie wiesen nach, dafs bei der Reduction von *Benzil* mit Jodwasserstoffsäure *Desoxybenzoin*, $C_{14}H_{12}O$, entsteht. Bei der Reduction von *Phenanthrenchinon* mit Jodwasserstoffsäure wurde ein aus Benzol in bräunlichen, bei 152° schmelzenden, in Alkohol und Essigsäure leicht, in Petroläther schwer löslichen Nadeln krystallisirender *Körper* von der Formel $C_{14}H_{10}O$ erhalten, welcher wahrscheinlich mit dem durch Reduction von Dichlorphenantron gewonnenen Phenantron von Lachowicz[2]) identisch ist. Während dieser den Körper aber als das Desoxybenzoin der Phenanthrengruppe $(C_6H_4CO)(C_6H_4CH_2)$ auffafst, ist derselbe als ein Phenol von der Formel $(C_6H_4COH)(C_6H_4CH)$ anzusehen. Beim Erhitzen von *Phenanthrenchinon* (100 g) mit Eisessig (300 ccm), amorphem Phosphor (25 g) und rauchender Jodwasserstoffsäure (2,5 ccm) vom spec. Gew. 1,9 entsteht das schon von Klinger[3]) beschriebene *Acetylphenanthrenhydrochinon*, $(C_6H_4COC_2H_3O)(C_6H_4COH)$. Dasselbe zersetzt sich bei der trockenen Destillation in das in zarten, gelben, bei 295 bis 297° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Tetraphenylenfurfuran* und in eine in kleinen, dunkelrothen, schiefen, bei 155° schmelzenden Tafeln krystallisirende *Verbindung*,

---

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 770. — [2]) JB. f. 1883, S. 1012. — [3]) JB. f. 1888, S. 708 ff.

$C_{28}H_{18}O_3$, welche auch bei der Reduction von Phenanthrenchinon mit Zink und Salzsäure erhalten wird. Bei der Reduction endlich von *β-Naphtachinon* mit Jodwasserstoffsäure entsteht *β-Naphtol* vom Schmelzp. 122°. *Wt.*

J. N. Nef. Ueber 1,3-Diketone[1]). — Verfasser beweist in seiner Mittheilung, dafs die 1,3-Diketone eine den β-Ketonsäureestern entsprechende Constitution besitzen, d. h. dafs dieselben hydroxylhaltig sind, und dafs in deren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist. I. *Benzoylaceton = α-Benzoyl-β-oxypropylen.* Bei der Behandlung des in Aether suspendirten Natriumbenzoylacetons mit 1 Mol. Chloracetyl entstehen drei Körper: Benzoylaceton und zwei isomere Acetylderivate des Benzoylacetons, α- und β-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen, die mit verdünnter Natronlauge und Sodalösung getrennt werden. *α-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen,*

$$\begin{array}{c} CH_3.C.OH \\ \| \\ CH_3.CO.C.COC_6H_5 \end{array}$$

siedet constant bei 167° unter 22 mm Druck. Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen, prismatischen Tafeln, Schmelzp. 35°, und ist in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Von verdünnter Sodalösung wird die Verbindung, die eine stärkere Säure als Benzoylaceton ist, leicht aufgenommen, von Bicarbonatlösung dagegen nicht. Die Lösung ist gelb gefärbt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blutroth. Das Kupfersalz, das auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des Körpers entsteht, krystallisirt aus Benzol in langen, flachen, grünblauen Nadeln, Schmelzp. 228°, unter Zersetzung. *α-Benzoyl-β-acetoxypropylen,*

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.COCH_3 \\ \| \\ H.C.COC_6H_5 \end{array}$$

das Hauptproduct oben genannter Reaction, ist neutraler Natur und bildet ein gelbliches, schwach riechendes Oel, das bei 170° unter 22 mm Druck siedet und durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in Essigäther und Natriumbenzoylaceton gespalten wird. Dies α-Benzoyl-β-acetoxypropylen kann auch durch Behandlung des freien Benzoylacetons mit 3 Mol. Acetanhydrid während acht Stunden bei 170° erhalten werden. Hierdurch sucht Verfasser zu beweisen, dafs in dem freien Benzoylaceton eine Hydroxylgruppe enthalten ist, und dafs seinen beiden Sauerstoff-

[1]) Ann. Chem. 277, 59—78.

atomen verschiedene Functionen zukommen. In gleicher Weise wie Acetylchlorid wirkt Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton ein. Es wurden isolirt neben den beiden sauren Producten, dem Benzoylaceton und dem α-benzoylirten Benzoylaceton, das neutrale α-Benzoyl-β-benzoyloxypropylen. Die beiden sauren Verbindungen wurden mit verdünnter Sodalösung getrennt. *α-Dibenzoyl-β-oxypropylen*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.OH \\ \| \\ C_6H_5CO.C.CO.C_6H_5 \end{array}$$

ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln, Schmelzp. 115°. Soda und Natronlauge lösen es leicht auf, Bicarbonat dagegen nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach röthlich gefärbt und giebt auf Zusatz von Kupferacetat ein blaugrünes Kupfersalz. Natrium wirkt auf die Lösung der Substanz in Benzol oder Toluol nicht ein. *α-Benzoyl-β-benzoyloxypropylen*,

$$\begin{array}{c} CH_3C.O.CO.C_6H_5 \\ \| \\ HC.CO.C_6H_5 \end{array}$$

ist ein schweres Oel, das mit Wasserdampf nicht flüchtig und im Vacuum nicht destillirbar ist. Es wird durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung gespalten in Benzoësäureäther und Benzoylaceton. II. *Ueber das Acetylaceton = α-Acetyl-β-oxypropylen.*

$$\begin{array}{c} CH_3.COH \\ \| \\ H.C.CO.CH_3 \end{array}$$

Wenn auf Natriumacetylaceton, das in absolutem Aether suspendirt ist, Benzoylchlorid einwirkt, so entstehen vier Producte, die mit verdünnten Alkalien getrennt werden können, da zwei derselben, Acetylaceton und α-benzoylirtes Acetylaceton, saure Eigenschaften besitzen, während die beiden anderen Producte neutrale Verbindungen sind. *α-Benzoylacetyl-β-oxypropylen*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.OH \\ \| \\ C_6H_5CO.C.COCH_3 \end{array}$$

krystallisirt in sechsseitigen, prismatischen Tafeln, Schmelzp. 35°, und ist identisch mit dem aus Natriumbenzoylaceton und Acetylchlorid erhaltenen α-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen. Von den beiden neutralen Verbindungen ist die eine *α-Benzoylacetyl-β-benzoyloxypropylen*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.O.CO.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5CO.C.C.O.CH_3 \end{array}$$

die andere ein in Alkohol und Aether lösliches Oel, das weder mit Wasserdampf noch im Vacuum destillirbar ist und wahrscheinlich das *Benzoat* des Acetylacetons darstellt. Erstere Verbindung, die auch sowohl aus Kupferacetylaceton und 2 Mol. Benzoylchlorid, als auch aus Kupfer- bezw. Natrium-α-benzoylacetyl-β-oxypropylen erhalten werden kann, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln und aus Aether in schweren, gelblichen Krystallen, Schmelzp. 103°. Durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung wird es in Natriumbenzoat, Benzoësäureäther und ein in Alkalien lösliches Condensationsproduct zersetzt. — Wenn auf Natriumacetylaceton, in Aether suspendirt, Acetylchlorid einwirkt, so können aus der Reactionsmasse drei Verbindungen isolirt werden: 1. Acetylaceton, 2. α-Diacetyl-β-oxypropylen und 3. eine neutrale, schwach nach Pfefferminz riechende Verbindung. Das *α-Diacetyl-β-oxypropylen*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.OH \\ \| \\ CH_3CO.C.COCH_3, \end{array}$$

ist flüssig, farb- und geruchlos, schwerer als Wasser und gegenüber Acetylaceton durch stärker saure Eigenschaften ausgezeichnet. Es siedet bei 203 bis 204°. In der Lösung in Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, bewirkt Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die dritte *neutrale* Verbindung ist ebenfalls flüssig und sehr unbeständig. Beim Destilliren im Vacuum tritt Zersetzung ein, desgl. beim Schütteln mit verdünnten Alkalien. Durch Eisenchlorid wird die Lösung der Substanz nur schwach roth gefärbt. Verfasser vermuthet in dieser Verbindung das *Acetat* des Acetylacetons. In Folge des leichten Zerfalls dieser Verbindung war nicht zu erwarten, dafs dieselbe aus Acetylaceton beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht. Diesbezügliche Versuche waren denn auch ohne Erfolg. *Einwirkung von Jodäthyl auf Silberacetylaceton.* Acetylaceton bildet im Gegensatz zu Benzoylaceton ein Silbersalz. Dasselbe entsteht durch Umsetzung des Natriumacetylacetons in kalter, wässeriger Lösung mit Silbernitrat und fällt in farblosen Flocken aus, die sehr lichtempfindlich sind. Dieses über Schwefelsäure getrocknete Silbersalz reagirt mit Jodäthyl unter Bildung eines sauren und eines neutralen Productes. Das saure, in Natronlauge lösliche Product ist *α-Aethylacetylaceton*,

$$\begin{array}{c} CH_3.COH \\ \| \\ C_2H_5C.COCH_3 \end{array}$$

Siedep. 175 bis 180°. Die neutrale, in Alkalien unlösliche Substanz ist ein angenehm riechendes Oel, das bei 175 bis 180° siedet und mit Eisenchlorid keine Veränderung erleidet. In dieser Substanz liegt wahrscheinlich das *α-Acetyl-β-äthoxypropylen*,

$$\begin{array}{l} CH_3.C.OC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad HC.CO.CH_3 \end{array}.$$

Verfasser zieht aus den mitgetheilten Versuchen den Schlufs, dafs in den 1,3-Diketonen, und zwar sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Salze, Hydroxyle vorhanden sind. Als Nachtrag sind noch einige Mittheiluugen über das Verhalten von Acyl- resp. Alkyloxyisocrotonsäureäther angegeben. *K.*

E. Knoevenagel. Ueber die Bildung cyklischer Verbindungen aus 1,5-Diketonen. Synthese eines stellungsisomeren Camphers[1]). — Behufs Untersuchung des Verhaltens der 1,5-Diketone gegen Hydroxylamin hat Verfasser zunächst eine Reihe dieser 1,5-Diketone dargestellt. Hierzu eignen sich besonders zwei Methoden. 1. Körper vom Typus des Acetessigesters lagern sich in Gegenwart von Alkali an ungesättigte Körper an, besonders dann, wenn im ungesättigten Körper das eine der doppelt gebundenen C-Atome gleichfalls zwischen zwei negativen Atomgruppen sich befindet. Eine Reaction, nach der die Bildung des Benzamarons aus Benzylidendesoxybenzoin in Gegenwart von Natriumalkoholat vor sich geht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \\ \qquad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + C_6H_5CO.CH_2C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \end{array}.$$

Nachstehende 1,5-Diketone wurden auf diese Weise erhalten und nach ihren Bildungsweisen wie folgt benannt:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad CH.C_6H_5 \\ C_6H_5CO.CH.C_6H_5 \end{array}$$ *Desoxybenzoin-Benzalacetessigester,*

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.CH.CO.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO.CH.C_6H_5 \end{array}$$ *Desoxybenzoin - Benzalbenzoylbrenztraubensäureester,*

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.CH.CO.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad CH.C_6H_5 \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$ *Acetessigester - Benzalbenzoylbrenztraubensäureester.*

[1]) Ber. 26, 1085—1090.

2. Bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd in Gegenwart eines primären aliphatischen Amins hat Hantzsch neben geringen Mengen hydrirter Pyridinderivate hauptsächlich Benzaldiacetessigester erhalten:

$$2CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5CHO = \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ C_6H_5.CH \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$

Auf ähnliche Weise wurden folgende Diketone gewonnen:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$ *Methylendiacetessigester,*

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ CH.CH_3 \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$ *Aethylidendiacetessigester,*

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ CH.CH.(CH_3)_2 \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$ *Isobutylidendiacetessigester.*

Von diesen Ketonen geht nur der Desoxybenzoin-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester bei der Einwirkung von Hydroxylamin in ein *Tetraphenylpyridin* über. Bei den anderen Diketonen, die eine CH_3-Gruppe an sechster Stelle einer CO-Gruppe gegenüber enthalten, tritt Wasserabspaltung ein unter Bildung von Derivaten eines *Tetrahydroketobenzols*, des *Δ_2-Keto-R-hexens.* Diese Abspaltung von Wasser findet schon statt unter dem Einflusse von mild wirkenden Condensationsmitteln. Von den Derivaten des Δ_2-Keto-R-hexens ist besonders das hervorzuheben, welches die Isopropylgruppe enthält und aus dem Isobutylidendiacetessigester entsteht. Diese Verbindung, das 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen,

$$\begin{array}{ccc} & C.CH_3 \quad CH_2 & \\ CH \!\!\diagup\!\!\diagup & & \diagdown CH.CH.(CH_3)_2, \\ \diagdown & & \diagup \\ & CO \quad CH_2 & \end{array}$$

ist der erste Repräsentant der bisher unbekannten Campher der Metareihe. Der Körper ist flüssig, siedet bei 244 bis 245° und besitzt einen campherähnlichen, an Menthol erinnernden Geruch und einen stechend bitteren, kühlenden Geschmack. *K.*

Wilhelm Wislicenus u. Fritz Reitzenstein. Zur Kenntnifs des Diketohydrindens[1]). — Das Diketohydrinden,

---

[1]) Ann. Chem. 277, 362—374.

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CH_2,$$

von W. Wislicenus geht beim Kochen mit Wasser in ein Condensationsproduct über, dem Wislicenus und Kötzle die Formel

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C=C<{}^{C_6H_4}_{CH_2}>CO$$

zuschrieben (Ann. 252, 79). Dieses Anhydrobisdiketohydrinden besitzt ein der Formel $C_{18}H_{10}O_3$ entsprechendes Molekulargewicht. Als schwach saurer Körper bildet es ein gegen CO_2 unbeständiges Na-Salz von der Formel $C_{18}H_9O_3Na$, ein dunkelrothes Pulver, welches sich mit aufserordentlich intensiver, rothvioletter Farbe in Alkali löst. Entsprechend zusammengesetzt ist das Kupfersalz und Kalksalz. Es liefert in saurer Lösung ein Oxim von der Formel $[C_{18}H_{10}O_2]=NOH$, dessen Acetat sich über 180° zersetzt. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin wird das Anhydrobisdiketohydrinden in 2 Mol. Diketohydrindendiphenylhydrazon,

$$C_6H_4<{}^{C=N_2HC_6H_5}_{C=N_2HC_6H_5}>CH_2,$$

gespalten (Schmelzp. 171 bis 172°). Ganz ähnlich verhält sich das Benzylidendiketohydrinden aus Diketohydrinden und Benzaldehyd von der Formel

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C=CH-C_6H_5,$$

welches bei der Einwirkung von Phenylhydrazin sich in Diketohydrinden-di-phenylhydrazon und Benzyliden-Phenylhydrazin spaltet. Der gleiche Verlauf der Spaltung stützt die von Wislicenus und Kötzle aufgestellte Formel. Methyldiketohydrinden,

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CH-CH_3,$$

kann mangels einer Methylengruppe keine analoge Condensation eingehen. Die Formel

$$C_6H_5<{}^{CO}_{CO}>C=C<{}^{C_6H_4}_{CH_2}>CO$$

trägt auch der schwach sauren, einbasischen Natur der Verbindung Rechnung, als deren Träger die einzige Methylengruppe zu betrachten ist. Ein Derivat des Triketohydrindens ist das *Triketohydrinden-β-Phenylhydrazon*,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C{=}N_2HC_6H_5,$$

Schmelzp. 190°, welches bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Diketohydrinden in essigsaurer Lösung sich bildet. *Mg.*

S. Gabriel u. Albert Neumann. Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α, γ-Diketohydrindens[1]. — Die Verbindungen, welche aus Phtalsäureanhydrid durch Condensation mit Säureanhydriden bezw. Säurehydraten hervorgehen, sind als Derivate des Phtalids (I.) aufzufassen[2]; sie können jedoch in einfacher Weise in die isomeren, substituirten α, γ-Diketohydrindene (II.) umgewandelt werden:

$$\text{(I.)}\quad C_6H_4\left<\begin{matrix}C{=}CHX\\CO\end{matrix}\right>O \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>CHX\quad\text{(II.)}$$

Als Beispiel dient *Phtalylessigsäure.* Die ältere Vorschrift zur Darstellung dieses Körpers[3] wurde dadurch verbessert, dafs statt des Natriumacetats Kaliumacetat in Anwendung gebracht wurde. 30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 26 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kolben auf dem Oelbade auf 150 bis 160° im Ganzen etwa zehn Minuten lang erhitzt, wobei schliefslich die Flüssigkeit heftig aufkocht und sich mit feinen Krystallblättchen erfüllt, bis sie nach Verlauf von zwei bis drei Minuten zu einem zähen, braunen Brei erstarrt. Nach dem Abkühlen werden 100 ccm heifses Wasser allmählich hinzugefügt. Der entstehende gelbe Brei wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser und schliefslich mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, gewaschen. Auf dem Filter verbleibt Phtalylessigsäure in einer Menge von 14 bis 15 g als hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt werden kann. Fügt man zu der in Methylalkohol suspendirten Phtalylessigsäure eine Lösung von Natrium (0,8 g) in Holzgeist, so geht die Säure in Lösung. Bald darauf gesteht das Gemisch zu einer gelben Gallerte, welche bei längerem Stehen dünn-

---

[1] Ber. 26, 951—955. — [2] S. Gabriel, JB. f. 1884, S. 1272. — [3] Ber. 10, 1552.

flüssig wird, indem sich ein körnig-krystallinischer, eigelber Niederschlag absetzt. Derselbe ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_5Na_2$ und ist das *Dinatriumsalz* der *$\alpha\gamma$-Diketohydrinden-β-carbonsäure*,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CNa.CO_2Na + H_2O.$$

Beim Uebergiefsen des Dinatriumsalzes mit verdünnter Salzsäure entsteht ein Brei, welcher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung in Lösung geht. Aus letzterer scheiden sich beim Erkalten Krystalle von *α, γ-Diketohydrinden*,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH_2,$$

ab, welche bei 129 bis 131° schmelzen. Beim Versuche, das Dinatriumsalz der genannten Säure durch Methyljodid in die entsprechende Dimethylverbindung zu verwandeln, wurde *Dimethyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden*,

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(CH_3)_2,$$

in farblosen, mit Wasserdampf flüchtigen Krystallen vom Schmelzp. 103 bis 105° erhalten. Dieselben destillirten unzersetzt bei 258° unter 755 mm Druck. *Hr.*

F. Nathanson[1]) berichtete im Anschlufs an die Untersuchungen von Gabriel und Neumann[2]) über Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α-γ-Diketohydrindens. Er erhielt *Natriumphenyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CNaC_6H_5$, durch Behandeln von Benzalphtalid (22 g) in warmer methylalkoholischer Lösung (200 ccm) mit Natrium (3 g) in ebenfalls methylalkoholischer Lösung in Form von schön rothen, in Alkohol leicht, in Benzol und Aether nicht löslichen Nadeln. Auf Zusatz einer Säure zu der wässerigen Lösung des Natriumphenyldiketohydrindens fällt das *β-Phenyl-α-γ-diketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$, aus, welches aus Alkohol in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 145° schmelzenden Blättern krystallisirt. Statt des Methylalkohols kann man auch absoluten Aethylalkohol mit gutem Erfolg verwenden, wendet man aber 96proc. Alkohol an, so wird die Ausbeute sehr verringert, indem sich durch Aufspaltung des Benzalphtalids in Folge des Wassergehaltes des Alkohols viel Desoxybenzoincarbonsäure bildet. Das Phenyldiketohydrinden bildet sich auch, aber nur in geringer Menge, beim Kochen von Benzalphtalid mit alkoholischem Kali und beim Ver-

---

[1]) Ber. 26, 2576. — [2]) Siehe vorstehendes Ref.

seifen des Desoxybenzoincarbonsäureesters mit alkoholischem Kali. Es ist in Wasser nicht, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich; die Lösungen sind gelb bis roth gefärbt, die alkoholische Lösung zeigt die rothe Farbe der Natriumverbindung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf. Das Phenyldiketohydrinden zeigt das Verhalten einer starken Säure, es löst sich leicht mit rother Farbe in Alkalien und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Aus Baryumcarbonat und Soda treibt es Kohlensäure aus unter Bildung der entsprechenden Salze; mit den Schwermetallen bildet es unlösliche Salze. Das weifse Silbersalz ist unbeständig, das Baryumsalz ist roth, das Kupfersalz blaugrün. Versuche, das Phenyldiketohydrinden zu dem Phenylhydrinden zu reduciren, blieben ohne Erfolg. Das *Phenyldiketohydrindenmonophenylhydrazon*, $C_{21}H_{16}N_2O$, durch Erwärmen von Phenyldiketohydrinden mit Phenylhydrazin im Ueberschufs dargestellt, krystallisirt aus Eisessig oder absolutem Alkohol in feinen, gelben, verfilzten, bei 170 bis 174° schmelzenden Nadeln. *Phenyldiketohydrindendioxim*, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, durch Kochen von Phenyldiketohydrinden (1 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) und Soda (0,5 g) gewonnen, bildet kleine, weifse, bei 193 bis 196° schmelzende Nadeln. *Phenylmethyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -CH_3)$, wird durch Kochen des Natriumphenyldiketohydrindens mit Methylalkohol und Jodmethyl in würfelförmigen, farblosen, durchsichtigen, bei 154 bis 155° schmelzenden Krystallen erhalten. Das analog dargestellte *Aethylphenyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -C_2H_5)$, bildet weifse, glänzende, bei 103 bis 105° schmelzende Blätter. Der durch Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden (2,2 g) mit Chloressigsäureester (2,5 g) in alkoholischer Lösung erhaltene *Phenyldiketohydrindenessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -CH_2COOC_2H_5)$, schmilzt bei 104°. *Phenylbromdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CBrC_6H_5$, entsteht beim Behandeln von Phenyldiketohydrinden mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroformlösung und krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 105° schmelzenden Nadeln. *Phenylchlordiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CClC_6H_5$, durch Behandeln von Phenyldiketohydrinden mit Phosphorpentachlorid gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen, gelben, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser Wasser, leicht löslichen, bei 114 bis 116° schmelzenden Nadeln und wird durch Erwärmen mit Anilin in das dünne, goldgelbe, bei 210 bis 211° schmelzende Blättchen darstellende *Anilidophenyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -NHC_6H_5)$, übergeführt. *Bisphenyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C$

$(C_6H_5)-C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$, entsteht beim Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Phenyldiketohydrinden, ferner beim Erwärmen von Phenyldiketohydrinden mit Natriumnitrit in verdünnter, alkoholischer Lösung und endlich auch beim Behandeln einer siedenden, alkoholischen Lösung von Phenyldiketohydrinden mit Amylnitrit. Es wird in weifsen, lanzettförmigen, bei 208° schmelzenden Nadeln erhalten. *Dinitrophenyldiketohydrinden*, $C_{15}H_8N_2O_6$, bildet sich beim Eintragen von Phenyldiketohydrinden (1 g) in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (5 ccm). Es schmilzt bei 128 bis 131° und verpufft schwach beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Ebenso wie das Benzalphtalid lagert sich auch das Aethylidenphtalid [1]) um. Beim Erhitzen desselben (1,6 g) in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von Natrium (0,5 g) ebenfalls in Methylalkohol erhält man *Natriummethyldiketohydrinden* in schönen, granatrothen Nadeln und durch Zersetzen desselben mit Säuren das schon von W. Wislicenus [2]) beschriebene, bei 82 bis 84° schmelzende *β-Methyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$. Bei der analog ausgeführten Umlagerung von Aethinphtalid wurde neben einem in feinen, ziegelrothen, bei 350° noch nicht schmelzenden, in Alkohol, Eisessig, Alkalien und Säuren unlöslichen Nadeln krystallisirenden Körper, der noch nicht näher untersucht ist, *Bisdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CHCH(CO)_2C_6H_4$, in langen, violetten, bei 350° noch nicht schmelzenden, in den niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslichen Nadeln gewonnen. In Ammoniak und Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt. *Wt.*

K. Auwers und M. Siegfeld. Zur Kenntnifs der Benziloxime [3]). — Im Gegensatz zu den Angaben von Minunni und Ortoleva [4]) haben die Verfasser gefunden, dafs α-Benzilmonoxim sehr leicht und glatt mit Phenylhydrazin in das erwartete *Benziloximhydrazon* übergeht, während die β-Verbindung unter den gleichen Bedingungen verharzt oder unangegriffen bleibt, dagegen mit bemerkenswerther Leichtigkeit bei höherer Temperatur in das Benzildihydrazon verwandelt werden kann. Aus beiden Oximen entsteht durch Anilin dasselbe Benziloximanil, nur reagirt die α-Verbindung bei niederer Temperatur und liefert bessere Ausbeuten als das β-Oxim. Aus dieser geringeren Reactionsfähigkeit des β-Oxims auch gegenüber salzsaurem Hydroxylamin folgt indefs

---

[1]) JB. f. 1886, S. 1412 ff. — [2]) JB. f. 1889, S. 1563 ff. — [3]) Ber. 26, 788—797. — [4]) Gazz. chim. ital. 22, II, 183.

keineswegs, dafs dieser Körper kein *normales Oxim des Benzils* und kein echtes Keton ist. Denn auch das Monohydrazon des Benzils, welches naturgemäfs als echtes Keton aufgefafst wird, reagirt mit Hydroxylamin weit schwieriger als das β-Monoxim. Auch bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre wurde niemals das Benzilhydrazonoxim, welches sich aus dem α-Oxim und Phenylhydrazin so leicht bildet, erhalten, sondern in einzelnen Versuchen geringe Mengen des Triphenylosotriazons, welches aus dem Hydrazonoxim durch Wasserabspaltung entsteht. Es ist deshalb auf die vorhergehende Entstehung des Hydrazonoxims zu schliefsen. Zur Erklärung dieses Verhaltens könnte man veranlafst sein, eine Formel ohne Ketongruppe für das Monohydrazon zu construiren, indessen auch das Monanil des Benzils ist ebensowenig reactionsfähig gegen Hydroxylamin. Es gelingt nicht, durch Einführung einer Oximidogruppe in diesen Körper das aus Anilin und α-Benziloxim gewonnene Benziloximanil darzustellen, sondern je nach den Versuchsbedingungen entsteht durch Verdrängung des Anilrestes das β-Monoxim oder das β-Dioxim des Benzils. Es sei bemerkt, dafs die *Haftenergie* der drei Reste $:N.NHC_6H_5$, $:NOH$ und $:NC_6H_5$ am Kohlenstoff in der gegebenen Reihenfolge abnimmt. *Benziloximhydrazon*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:NOH \\ C_6H_5.C:N.NHC_6H_5 \end{array},$$

erhält man am leichtesten, wenn man zu einer mäfsig concentrirten alkoholischen Lösung von α-Benzilmonoxim etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin zufügt, mit Eisessig ansäuert und das Ganze bei 30 bis 40° stehen läfst. Es scheiden sich weifse Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 173 bis 174° schmelzen. Die Substanz ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, und wird leicht von Chloroform und Aether, weniger leicht von Benzol und Eisessig und nur spurenweise von Ligroin aufgenommen. Sie löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die braunrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Natriumnitrit tiefgrün. Die *Acetylverbindung* des *Benziloximhydrazons* entsteht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die fein gepulverte Substanz unter Eiskühlung. Aus Chloroformlösung scheidet sich die Substanz bei Zusatz von Ligroin in glänzenden, gelben, rechteckigen Blättchen mit abgeschrägten Ecken ab, die bei 113° schmelzen. Aus heifsem Alkohol erhält man schmale Blättchen, die bei 121 bis 122°

schmelzen, welche aus Chloroformlösung wieder in der ursprünglichen Krystallform vom Schmelzp. 113° erhalten werden können. *Benziloximanil*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C:NOH \\ C_6H_5.C:NC_6H_5 \end{array},$$

bildet sich bei der Digestion äquimolekularer Mengen von α- oder β-Monoxim und Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade und bildet kleine, hellgelbe Nadeln, die constant bei 211 bis 212° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Product beträgt bei Anwendung von α-Oxim etwa 40 Proc. der Theorie, das β-Oxim liefert weniger und vermag auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin zu reagiren. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Sie löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die gelbe Farbe der Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit nicht geändert. Während man das beschriebene Benziloximanil durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monanil des Benzils nicht erhalten konnte, bildet es sich leicht, wenn man fein gepulvertes Benzildianil und salzsaures Hydroxylamin in Alkohol suspendirt und einen bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Es spaltet sich Anilin ab. Die Verdrängung des zweiten Anilinrestes erfolgt erst bei erhöhter Temperatur. Essigsäureanhydrid verwandelt das Benziloximanil in eine *Acetylverbindung*, welche aus heifsem Alkohol in gelblichweifsen Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136° krystallisirt und von heifsem Wasser oder kaltem alkoholischem Kali unter Rückbildung des Oximanils rasch verseift wird. Es gelang nicht, diese Acetylverbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Acetylderivate der beiden Monoxime zu erhalten. — Nach der Theorie von Hantzsch sollten auch die Ester der Benziloxime mit zweibasischen Säuren eine verschiedenartige räumliche Lagerung der Kette, welche die beiden Oximmolekeln verbindet, zeigen. In Uebereinstimmung mit dieser Theorie und gegen die Erwartung der Verfasser konnten zwei bestimmt von einander verschiedene Kohlensäureester und ebenso zwei Bernsteinsäureester dargestellt werden. Die analogen Ester der Dioxime des Benzils sollten dagegen nur in *einer* Form zur Erscheinung kommen. Versuche über die Gewinnung dieser Substanzen werden in Aussicht gestellt. *Kohlensäureester* der *Benzilmonoxime*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.\ddot{C}.C_6H_5\;C_6H_5.\ddot{C}.CO.C_6H_5 \\ N.O.CO.O.N \end{array}.$$

Eine Lösung der Oxime in der berechneten Menge wässerigen Alkalis wird zur Trockne verdampft, das fein gepulverte, gut getrocknete Salz in trockenem Benzol suspendirt und unter Eiskühlung eine Lösung von Phosgen in Benzol portionsweise unter Umschütteln hinzugefügt, bis die orangegelbe Farbe der Salze in Weifs übergegangen ist und der Geruch des Phosgens nicht mehr verschwindet. Die neu gebildeten Ester gehen bei genügender Menge von Benzol in Lösung. Man filtrirt vom Kochsalz ab, saugt zur Entfernung des überschüssigen Phosgens einen Luftstrom durch das Filtrat und fällt aus der abgedampften Benzollösung die Ester durch Zusatz von Ligroin, wobei sich dieselben als weifse, krystallinische Pulver abscheiden. Aus warmem Essigester erhält man sie in Form kleiner, glänzender, weifser Nadeln; die α-Verbindung schmilzt bei 122°, die β-Verbindung bei 163°. Beide Ester sind in Alkohol und Aether schwer löslich, mäfsig in Essigester, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Durch Alkali werden die Ester gespalten. Sie färben sich sofort gelb; die α-Verbindung wird schneller zersetzt als die β-Verbindung. Säuert man an, so scheiden sich die freien Oxime ab, die durch ihre Schmelzpunkte, sowie die ihrer Acetate als α- bezw. β-Oxim erkannt wurden. *Bernsteinsäureester* der *Benzilmonoxime*,

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5 & & C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CO.C_6H_5 \\ & N.O.CO.CH_2.CH_2.CO.O.N & \end{array}$$

Diese werden in ganz analoger Weise durch Einwirkung von Succinylchlorid auf die trockenen Natriumsalze der Oxime gewonnen. Sie stellen kleine, prismatische, farblose Krystalle dar von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Kohlensäureester. Die α-Verbindung schmilzt bei 164°, die β-Verbindung bei 195°. Bei der Verseifung durch kaltes Alkali liefert jeder Ester das zugehörige Oxim zurück. Die Zersetzung der α-Verbindung findet etwa 10 mal so rasch statt als die des β-Esters. *Hr.*

G. Minunni e G. Ortoleva. A proposito di due recenti publicazioni sulle ossime del benzile [1]). — Die Verfasser vertheidigen sich gegen die Angriffe von Claus [2]) und Auwers und Siegfeld [3]), ohne neues experimentelles Material beizubringen. *v. Lb.*

Ernst Beckmann und Arno Köster. Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen (III. Abhandlung). Umlagerung der

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 244—248. — [2]) J. pr. Chem. [2] 47, 139—151. — [3]) Ber. 26, 788—795.

Benziloxime [1]). — A. Benzilmonoxim kann nach der Theorie von Hantzsch und Werner in zwei Modificationen existiren, entsprechend der Formel

$$\text{I.}\quad \overset{\displaystyle NOH}{\underset{..}{C_6H_5.C.COC_6H_5}} \qquad \text{II.}\quad \overset{\displaystyle HON}{\underset{..}{C_6H_5.C.COC_6H_5}}$$

Von diesen Formeln kommt I. dem *α-Benzilmonoxim* (Schmelzp. 134°) zu. Dasselbe geht bei Einwirkung von umlagernden Agentien [2]) in ein nicht isolirtes Product über, aus welchem durch hydrolytische Spaltung Ammoniak und Benzoësäure entstehen. Mit Phosphorpentachlorid liefert es ein dickflüssiges Oel, welchem als erstem Umlagerungsproduct die Constitution

$$\overset{\displaystyle NCOC_6H_5}{\underset{..}{C_6H_5CCl}}$$

zukommen mufs. Dasselbe siedet bei 188° und giebt im *nicht* destillirten Zustande mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim:

$$\begin{array}{c} N\text{——}C.C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ C_6H_5.C \qquad N \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

während das *destillirte* Oel sich wie eine Mischung von Benzoylchlorid und Benzonitril verhält. Durch Erhitzen bis über 200° wird α-Benzilmonoxim fast glatt in die molekularen Mengen Benzoësäure und Benzonitril zerlegt. — Das *γ-Benzilmonoxim* (Schmelzp. 113°) entspricht der Formel II., da es mit Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Soda neben Benzoylchlorid und salzsaurem Anilin *Benzoylameisensäureanilid*:

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \| \\ HO.C.COC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5HN \\ \cdot \\ COCOC_6H_5 \end{array}$$

in haarfeinen, goldgelben Nadeln liefert, welche bei 63° schmelzen. Diese Verbindung wird beim Erhitzen mit Eisessig auf 180 bis 200° in Benzoësäure und Acetanilid zersetzt. Bei Einwirkung von Hydroxylamin entsteht ein Monoxim der Formel $C_6H_5NH.CO.C:(NOH).C_6H_5$, welches mit dem Benzildioxim isomer ist und dessen Schmelzp. 205 bis 206° zufällig mit dem des β-Benzildioxims übereinstimmt. Dieses *Anilidoxim* liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetat vom Schmelzp. 140° und bei der Umlagerung mittelst Phosphorpentachlorids Oxanilid. Die Synthese des Benzoyl-

[1]) Ann. Chem. 274, 1—36; II. Abhandlung: JB. f. 1889, S. 1146 ff. — [2]) Beckmann und Günther, JB. f. 1889, S. 1154 ff.

ameisensäureanilids gelang durch Behandeln des Anilinsalzes der Benzoylameisensäure mit Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid. Beim Erwärmen von γ-Benziloxim mit concentrirter Schwefelsäure entstand nicht das Product seiner einfachen Umlagerung, sondern dessen Spaltungsproducte Benzoësäure und Anilin, welche durch die concentrirte Schwefelsäure in Sulfanilsäure übergeführt worden waren. In der Hitze verhält sich das γ-Benziloxim ganz wie die α-Verbindung. Es hat sich gezeigt, dafs der Zersetzung der α-Verbindung eine Umlagerung in die γ-Verbindung vorausgeht. Von Hantzsch und Werner[1]) und Claus[2]) werden umgekehrt der α-Verbindung die Formel II., dem γ-Oxim hingegen die Formel I. zuertheilt. — B. Benzildioxim kann theoretisch in drei Modificationen bestehen:

I. NOH HON	II. HON NOH	III. HON HON
C_6H_5C——CC_6H_5	C_6H_5C—CC_6H_5	C_6H_5C——CC_6H_5
α-Dioxim	β-Dioxim	γ-Dioxim

Den drei bekannten Dioximen werden auf Grund der Umlagerungen, die sie erleiden, die obigen Formeln zuertheilt. Diese Formulirung steht theilweise mit den Annahmen anderer Autoren in Widerspruch. Wegen der darauf bezüglichen Discussion mufs auf das Original verwiesen werden. Das β-Benzildioxim ist die beständigste der drei Verbindungen. α- und γ-Dioxim können in die β-Verbindung verwandelt werden, während eine Umkehrung dieser Reaction nicht beobachtet worden ist. Durch Phosphorpentachlorid, sowie durch Phosphorpentoxyd wird das β-Dioxim in Oxanilid umgelagert. Bei Behandlung desselben mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich als Umwandlungsproduct die *p-Disulfosäure* des *Oxanilids*, $SO_3H.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$, deren Baryumsalz schwer löslich ist und welche beim Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Sulfanilsäure zerfällt. In dem β-Dioxim müssen sich also beide Phenyle in correspondirender Lage mit N-Hydroxylen befinden. Das α-Benzildioxim liefert bei der Umlagerung das Dibenzenylazoxim. Keine der Phenylgruppen ist an Stickstoff getreten und es wird gezeigt, dafs sich demnach im α-Dioxim Phenyl und N-Hydroxyl nicht in correspondirender Lage befinden können. Das γ-Dioxim scheidet sich aus der Lösung seines Natriumsalzes je nach der Verdünnung, Temperatur, Dauer

---

[1]) JB. f. 1890, S. 35; vgl. dagegen Ber. 25, 2169. — [2]) J. pr. Chem. [2] 44, 317.

der Fällung (durch CO_2 oder HCl) mit sehr verschiedenem Wassergehalt ab, welcher durch Erhitzen auf 130°, aber auch schon durch längeres Stehen im Exsiccator entfernt werden kann. Das Molekulargewicht des wasserfreien Präparates wurde zu 240 gefunden. Bei der Behandlung des γ-Dioxims mit umlagernden und zugleich wasserentziehenden Agentien wurde weder das normale Anhydrid der Oxime, noch Oxanilid erhalten, sondern es entstand dasselbe Umlagerungsproduct wie bei α-Dioxim, das Dibenzenylazoxim. Dieser Umstand ist leicht zu erklären durch den beobachteten leichten Uebergang von γ-Dioxim in die α-Verbindung, und zwar findet derselbe statt, wenn das γ-Dioxim mit Essigsäureanhydrid aufgekocht wird, wobei es in das α-Dioximacetat übergeht. Bei der besprochenen Umlagerung des γ-Dioxims mit Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid hatte sich in sehr geringer Menge ein hochschmelzendes Product gebildet, welches als das eigentliche Umlagerungsproduct des γ-Dioxims auf folgende Weise in guter Ausbeute erhalten wurde: In reinen Aether trägt man pulverförmiges Phosphorpentachlorid in reichlichem Ueberschufs ein, erhitzt zum Sieden und fügt nun portionsweise das γ-Dioxim hinzu. Die abgegossene ätherische Lösung wird nach dem Erkalten mit Eis und Wasser behandelt, mit Natriumsulfat getrocknet. Sie hinterläfst einen festen Rückstand, der in siedendem Alkohol schwer löslich ist und daraus in zarten Nädelchen vom Schmelzp. 204° krystallisirt. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse zeigte, dafs ein Isomeres der Benzildioxime vorlag, nämlich *Phenylbenzoylharnstoff*, $C_6H_5HN.CO.NHCOC_6H_5$, welcher behufs Identificirung aus Monophenylharnstoff und Benzoylchlorid synthetisch dargestellt wurde. *Hr.*

Béhal und Auger. Einwirkung von Malonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chloraluminium[1]. — Béhal und Auger untersuchten die *Einwirkung von Malonylchlorid auf Toluol, Aethylbenzol, die drei Xylole, Mesitylen, Cymol und Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid* und fanden, dafs dabei erstlich ein Monoketon vom allgemeinen Typus $R-CO-CH_3$, ferner ein Diketon vom allgemeinen Typus $R-CO-CH_2-CO-R$ und endlich noch durch Abspaltung und Wiederfixirung der Seitenketten der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gebildet werden. *Wt.*

A. Béhal und V. Auger. Ueber einige symmetrische aromatische β-Diketone[2]. — Im Anschlufs an ihre früheren Mit-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 562. — [2]) Daselbst, S. 696.

theilungen [1]) berichten Verfasser über weitere aus Malonylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hülfe von Aluminiumchlorid dargestellten Diketone. Die Producte der Reaction sind: 1. Ein Diketon vom Typus $R.CO.CH_2.COR$. 2. Ein Monoketon vom Typus $R.CO.CH_3$, und 3. ein neuer, durch Vereinigung zweier Reste entstandener Kohlenwasserstoff. Die Monoketone entstehen in Folge einer unvollständig verlaufenden Reaction, indem das Ketonsäurechlorid, $R.CO.CH_2.CO.Cl$, bei Anwesenheit von Wasser in Salzsäure und die Säure $R.CO.CH_2.COOH$ zerfällt. Diese Ketonsäure geht aber, wie die meisten dieser Säuren, unter Verlust von Kohlensäure in das Keton $R.CO.CH_3$ über. Der Malonylrest wird in dem aromatischen Kern in p-Stellung zur Seitenkette fixirt. Alle die Diketone verhalten sich wie Säuren, indem sie Metallderivate bilden. Z. B. geben sie mit Eisensalzen mehr oder weniger violett gefärbte Verbindungen, die auf Zusatz von Wasser als roth gefärbte und gut krystallisirte Körper ausfallen. Die Diketone sind ferner krystallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien und in wässerigen Alkalilösungen. Unter dem Einflufs von kaustischen Alkalien zerfallen sie in eine monobasische Säure und ein Monoketon nach folgender Gleichung: $R.CO.CH_2.CO.R + RHO = R.COOR + CH_3COR$. Die Stabilität dieser Diketone scheint mit dem Gehalt an Kohlenstoff zu wachsen. Zur Darstellung derselben macht Verfasser folgende Angaben: In 100 g des Kohlenwasserstoffs werden 30 g Malonylchlorid gelöst und zur Lösung alsdann in der Kälte allmählich 60 g Aluminiumchlorid zugefügt. Hierauf erwärmt man auf 50 bis 60°, giefst die Reactionsmasse auf Eis, decantirt die obere Schicht und extrahirt den mit Salzsäure angesäuerten Rest mit Aether. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird mit der decantirten Kohlenwasserstofflösung vereinigt, worauf das Diketon auskrystallisiren kann. Für den Fall, dafs dies nicht eintritt, mufs das Keton mit Hülfe der Kupferverbindung isolirt werden. Zu diesem Zwecke läfst Verfasser zuerst 30 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 30 g Malonylchlorid in 100 g Schwefelkohlenstoff einwirken, entfernt dann in der Kälte das Lösungsmittel, fügt hierauf den Kohlenwasserstoff und allmählich den Rest des Aluminiumchlorids (30 g) zu. Hierauf wird nach Zusatz von 25 g Kupferacetat mit Wasserdampf destillirt. Der Kohlenwasserstoff und das Monoketon gehen über, während das Diketon als Kupfersalz zurückbleibt, das zu-

[1]) JB. f. 1890, S. 787, 1325.

nächst mit kochendem Wasser und dann event. mit Alkohol ausgewaschen wird. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mit concentrirter wässeriger Salzsäure erhält man das Keton, das durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt werden kann. 1. *Ditoluylmethan*, $(CH_3.C_6H_4CO)_2.CH_2$, bis — (Methophenyl-1,4-) propanedion-1,3, entsteht aus Malonylchlorid und Toluol und krystallisirt nach dem Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs. Lange Nadeln, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 126°. Concentrirte Lauge spaltet die Verbindung beim Kochen in *Aethanoyl-p-toluol*, $CH_3.CO.C_6H_4CH_3$, und *p-Methylbenzoësäure*, $CH_3C_6H_4.COOH$. 2. *Diäthobenzoylmethan*, $(C_2H_5C_6H_4CO)_2.CH_2$, wurde aus Malonylchlorid und Aethylbenzol dargestellt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse in eine Mischung von Eis und Natronlauge eingegossen und aus der alkalischen Lösung alsdann das Diketon mit einer Säure ausgefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln, Schmelzp. 42°. Durch schmelzendes Natronhydrat wird es in *Aethanoyläthylbenzol*, $CH_3COC_6H_4C_2H_5$, Siedep. 235°, spec. Gew. 0,9719 bei 0°, und *p-Aethylbenzoësäure* zerlegt. Neben dem Diketon wurde bei dieser Reaction noch *m-Diäthylbenzol* isolirt. 3. *Di-o-oxyloylmethan*, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2.CH_2$. Die nach Beendigung der Reaction das Product enthaltende Xylollösung wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diketon schmilzt bei 138° und wird durch concentrirtes Alkali leicht in *Aethanoyldimethylbenzol*, Siedep. 243 bis 244°, spec. Gew. 1,0185 bei 0°, und Dimethylbenzoësäure gespalten. 4. *Di-m-xyloylmethan* ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich und krystallisirt daraus in Prismen. Schmelzp. 82°. Neben diesem Diketon wurde bei der Reaction noch eine bei 222 bis 223° schmelzende, aus Essigsäure sehr gut krystallisirende Substanz erhalten. Concentrirte Natronlauge zerlegt das Diketon in ein bei 241° siedendes Monoketon und Dimethylbenzoësäure. 5. *Di-p-xyloylmethan*, $[(\underset{1,4}{CH_3})_2.C_6\underset{3}{H_3}CO]_2.CH_2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Gebilden, Schmelzp. 101 bis 102°, die in Alkohol schwer, in Benzol, Ligroin leicht löslich sind. Das Natriumsalz ist in überschüssigem Alkali schwer löslich. Concentrirte Natronlauge zersetzt es in *Aethanoyl-p-xylol*, Siedep. 225°, spec. Gew. 1,0154 bei 0°, und Dimethylbenzoësäure. 6. *Di-p-mesitoylmethan*, $[(\underset{1,3,5}{CH_3})_3.C_6\underset{2}{H_2}CO]_2CH_2$, wurde aus der Reactionsmasse mit Hülfe des Kupfersalzes isolirt. Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Alkohol 96 bis 97°.

Beim Erhitzen desselben mit concentrirtem Alkali auf 300° im geschlossenen Rohr entsteht *Aethanoylmesitylen*, Siedep. 237° bei 758 mm, und *Isodurylsäure*, Schmelzp. 151 bis 151,5°. Diese Reaction wurde auch auf Cymol und Naphtalin ausgedehnt, aber die Resultate waren ungenügend. *K.*

Alex. Smith. Ueber Condensation mit Cyankalium[1]. — Unter dem Einflufs von Kaliumcyanid vereinigt sich Benzoin mit Acetophenon zu Desylacetophenon, $C_6H_5.COC_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5$, dessen Darstellung und Eigenschaften bereits früher[2] beschrieben wurden. Als Nebenproduct entsteht dabei eine in Eisessig schwer lösliche Substanz, die aber wahrscheinlich keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen darstellt. Diese Wirkung des Cyankaliums scheint allgemein und einerseits durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Benzoin, vermuthlich auch einer benachbarten Carbonylgruppe, sowie andererseits durch die Condensationsfähigkeit des Methylwasserstoffs des Ketons bedingt zu sein. So bildet auch *Piperonoin* mit Acetophenon sehr leicht eine bei 155° schmelzende Verbindung, in der Verfasser das gewünschte Condensationsproduct vermuthet und das er Phenacyldesoxypiperonoin benennt. *Cuminoin*, zu dessen Darstellung Verfasser das Röfsler'sche Verfahren[3] insofern abändert, als nur 5 g Cuminol auf einmal angewendet werden und nicht länger als eine Stunde gekocht wird, liefert mit Acetophenon das *Phenacyldesoxycuminoin*, $C_3H_7.C_6H_4.CO(C_3H_7.C_6H_4).CH.CH_2.CO.C_6H_5$. Zur Herstellung dieses Productes werden 3 g Cuminoin, 1,3 g Acetophenon, 0,5 g Cyankalium, 12 g Alkohol und 6 g Wasser drei bis fünf Stunden am Kühler gekocht. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in federartigen Büscheln von weifsen Nadeln. Schmelzp. 145°. Wie bei allen 1,4-Diketonen gelingt auch hier die Ueberführung in das entsprechende Furfuranderivat, das *α-β-Dicumyl-α'-phenylfurfuran*,

$$\begin{array}{l} C_3H_7.C_6H_4.C{-}CH \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ C_3H_7.C_6H_4.C \quad C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \diagdown\!\diagup \\ \qquad\qquad\quad\;\;\; O \end{array}$$

sehr leicht. Man löst zu diesem Zwecke das Phenacyldesoxycuminoin in concentrirter Schwefelsäure und läfst die Mischung

[1]) Ber. 26, 60—65. — [2]) Ber. 23, 636; JB. f. 1890, S. 1328. — [3]) Ber. 14, 323.

einige Stunden stehen. Beim Eingiefsen in kaltes Wasser scheidet sich alsdann eine weifse Masse aus, die aus verdünntem Alkohol in dünnen, weifsen Tafeln krystallisirt, Schmelzp. 85°. Das *Phenylhydrazon* des Phenacyldesoxycuminoins bildet sich, wenn man letztere Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin und Eisessig zwei bis drei Minuten kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in Büscheln von kleinen Nadeln, Schmelzp. 162 bis 163°. Die Reaction scheint, wie beim Desylacetophenon, unter Verlust von 2 Mol. Wasser zu verlaufen. Verfasser läfst es unentschieden, ob das Product ein Orthodiazin oder ein Pyrrolderivat ist. Von negativem Resultate war der Versuch zur Darstellung des *Phenacylphenylessigsäureesters* aus Mandelsäureester und Acetophenon, da wahrscheinlich das Cyankalium zur Verseifung des Esters diente. *K.*

E. Knoevenagel und R. Weifsgerber. Ueber raumisomere Benzamarone[1]). — Das von Zinin[2]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Desoxybenzoin unter Luftzutritt dargestellte Benzamaron ist von Japp und Klingemann[3]) durch eine äufserst glatt verlaufende Synthese durch Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali erhalten worden. Dadurch ist für den Körper die nachfolgende Constitutionsformel wahrscheinlich gemacht:

$$\begin{array}{l} \qquad\;\;\, * \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ \qquad\;\;\, * \end{array}$$

Da für den Körper von Zinin, Knoevenagel und Japp und Klingemann verschiedene Schmelzpunkte gefunden wurden, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Verschiedenheit der Schmelzpunktangaben durch das Vorhandensein zweier raumisomerer Körper bedingt sei, für deren Existenz die obige Formel spricht, welche zwei (gesternte) asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Das nach den Angaben von Japp und Klingemann dargestellte Benzamaron war rein weifs, von krystallinischer Beschaffenheit und zeigte den Schmelzp. 207 bis 209°. Es gelang, dieses Rohproduct in zwei Isomere zu zerlegen. Wird das fein zerriebene Rohbenzamaron mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt, so werden harzige Bestandtheile und das in Alkohol leicht lösliche Benzylidendes-

---

[1]) Ber. 26, 436—441. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 127. — [3]) JB. f. 1888, S. 1613.

oxybenzoin[1]) entfernt. Aus dem zurückbleibenden Gemenge der isomeren Benzamarone nimmt 85 proc. Essigsäure nach drei- bis vierstündigem Kochen am Rückflufskühler fast nur das bei 179 bis 180° schmelzende *Isobenzamaron* auf, welches sich beim Erkalten ausschied und aus Amylalkohol wiederholt umkrystallisirt werden konnte, ohne seinen Schmelzpunkt zu ändern. Das hochschmelzende *Benzamaron* hat den Schmelzp. 217 bis 218°. In ganz reinem Zustande kann es durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Eisessig erhalten werden. Alsdann steigt der Schmelzp. auf 218 bis 219°. Das Isobenzamaron hat mit dem Benzamaron äufserlich viel Aehnlichkeit, beide krystallisiren in kleinen Nadeln, die sich zu nierenförmigen Gebilden vereinigen. Die Löslichkeit des Isobenzamarons in Eisessig, Alkohol und Benzol ist gröfser als die seines Isomeren. 100 Thle. Benzol lösen bei 12° 1,6 Thle. Benzamaron und 4,1 Thle. Isobenzamaron. Die Structuridentität der isomeren Benzamarone sollte durch Einwirkung von Ammoniak auf dieselben erwiesen werden, wobei ein und dasselbe dihydrirte Pyridinderivat zu erwarten war:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.COC_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH.COC_6H_5 \end{array} + NH_3 = 2H_2O + C_6H_5.CH\begin{array}{l} C_6H_5.C = C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad >NH \\ C_6H_5.C = C.C_6H_5 \end{array}$$

Das hochschmelzende Benzamaron wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Der Bombeninhalt lieferte beim Fällen mit Wasser einen harzigen Körper, aus welchem geringe Mengen farbloser Krystalle vom Schmelzp. 239 bis 240° erhalten werden konnten. Analog der von Michael[2]) bei Bildung des α-γ-Lutidin-β-carbonsäureesters aus Acetessigester, Acetaldehyd und Aldehydammoniak konnte hier unter Freiwerden von Wasserstoff das Pentaphenylpyridin selbst sich gebildet haben. Diese Vermuthung wurde durch die glatt verlaufende Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamaron bestätigt. Wird Benzamaron mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch wässeriger Lösung sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten direct prachtvolle Krystalle des oben beschriebenen, bei 239 bis 240° schmelzenden Körpers aus:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.COC_6H_5 \\ C_6H_5.C.H \\ C_6H_5.CH.COC_6H_5 \end{array} + NH_2OH = 3H_2O + C_6H_5.C\begin{array}{l} C_6H_5.C \quad C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad N \\ C_6H_5.C \quad C.C_6H_5 \end{array}$$

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1466 ff. — [2]) JB. f. 1885, S. 826 ff.

Das *Pentaphenylpyridin* ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und kochendem Eisessig, aus welchem es sich in kurzen, glänzenden Säulen ausscheidet. Es hat in Folge der vielen Phenylgruppen in der Molekel keine basischen Eigenschaften. Das Isobenzamaron giebt mit Hydroxylamin ebenfalls Pentaphenylpyridin, welches sich als völlig identisch mit dem beschriebenen erwies. Mit den beiden Benzamaronen angestellte Umlagerungsversuche haben ein negatives Resultat ergeben. *Hr.*

Felix Klingemann. Die Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin[1]). — Unter Bezugnahme auf die von Knoevenagel gemeinschaftlich mit Weifsgerber und Klages[2]) ausgeführten Arbeiten theilt der Verfasser vorläufig einige Beobachtungen mit, die von denen der Genannten in einigen Punkten abweichen, indem er zugleich auf eine demnächst in den Annalen für Chemie erscheinende ausführlichere Abhandlung verweist. Bei der Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd durch alkalische Mittel (am besten Natriumäthylat) wurden je nach den Versuchsbedingungen vier Producte erhalten. Diese sind 1. Benzamaron, 2. Benzylidendesoxybenzoin, $C_{21}H_{16}O$, 3. eine Verbindung $C_{21}H_{16}O$ unbekannter Constitution vom Schmelzp. 88 bis 89°, 4. Amarsäure bezw. dessen Anhydrid, $C_{23}H_{20}O_2$. Das Benzamaron zerfällt bei der Destillation glatt im Sinne der Gleichung: $C_{35}H_{28}O_2 = C_{21}H_{16}O + C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoin). Hierbei entstehen gleichzeitig die isomeren Verbindungen $C_{21}H_{16}O$, nämlich das bei 101° schmelzende Benzylidendesoxybenzoin und der oben erwähnte, bei 88 bis 89° schmelzende Körper. Das erste wurde als ungesättigtes Keton erkannt durch die Reduction, welche zu einem bei 118° schmelzenden Dihydroproducte, wahrscheinlich dem Benzyldesoxybenzoin, führte, und durch die Darstellung eines bei 166 bis 167° schmelzenden Hydrazons (Schmelzpunkt nach Knoevenagel und Weifsgerber 163 bis 164°). Dieses Keton vereinigte sich mit Hülfe von Natriumäthylat mit Desoxybenzoin wieder zu Benzamaron. Durch Einwirkung von Salzsäure werden beide Verbindungen $C_{21}H_{16}O$ in Chlorwasserstoffadditionsproducte übergeführt. Hierbei liefert das Benzylidendesoxybenzoin zum gröfsten Theil einen bei 172°, zum geringeren Theil einen bei 135° schmelzenden Körper, die isomere Verbindung dagegen fast nur den bei 172° schmelzenden. Da aus diesem das ungesättigte Keton erhalten wird, so kann die bei 88 bis 89° schmelzende Verbindung in das Benzylidendesoxybenzoin übergeführt werden. —

[1]) Ber. 26, 818–820. — [2]) Siehe vorstehendes Ref.

Bei der Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd durch Salzsäure wurden vier Körper von constantem Schmelzpunkt erhalten: 1. eine Verbindung $C_{21}H_{17}OCl$ vom Schmelzp. 172°, 2. eine Verbindung der gleichen Formel, welche scharf bei 135° schmolz, 3. Benzylidendesoxybenzoin, 4. die damit isomere Verbindung $C_{21}H_{16}O$. Verfasser hält die für das Benzamaron von Knoevenagel und Weifsgerber angenommene Constitution noch nicht für endgültig bewiesen. *Hr.*

F. Klingemann. Ueber die Condensation von Desoxybenzoin mit Aldehyden und Ketonen[1]. — Verfasser hat früher[2] mitgetheilt, dafs sich unter Mitwirkung von alkoholischer Kalilauge Desoxybenzoin und Benzaldehyd zu einem Product vereinigen, das identisch ist mit demjenigen, das Zinin aus Desoxybenzoin durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Luft dargestellt und *Benzamaron* genannt hat und das Knoevenagel aus Desoxybenzoin und Benzoin mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten hat. Die Untersuchung dieser Reaction hat Verfasser von Neuem aufgenommen und geprüft, ob diese Reaction durch Ersatz des Benzaldehyds durch Acetophenon und Furfurol zu verallgemeinern sei. *Benzamaron*, $C_{35}H_{28}O_2$, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 217 bis 218°. Ersetzt man bei der Darstellung des Benzamarons den Benzaldehyd durch m-Nitrobenzaldehyd, so erhält man *m-Nitrobenzamaron*, das aus Eisessig in gelblichen Nädelchen, Schmelzp. 220°, krystallisirt. Im Gegensatz zu Benzamaron, das beim Erhitzen in Desoxybenzoin und einen Körper $C_{21}H_{16}O$ zerfällt, liefert das Nitrobenzamaron bei gleicher Behandlung nur schmierige Zersetzungsproducte. Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von Natriumäthylat eine nitrirte Amarsäure erhalten werden. *Aethyldesoxybenzoin* tritt mit Benzaldehyd nicht in Reaction, woraus Verfasser schliefst, dafs die CH_2-Gruppe des Ketons an der Reduction betheiligt ist. Die Zerlegung des Benzamarons durch Hitze erfolgt am besten durch Destillation im Vacuum. Man erhält dabei neben Desoxybenzoin zwei andere isomere Verbindungen von der Formel $C_{21}H_{16}O$. Die eine, mit α bezeichnete Verbindung bildet farblose, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 101 bis 202°, die andere, mit β bezeichnete Verbindung bildet entweder hellgelbe, gut ausgebildete Krystalle, oder sehr feine, büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. Die α-Verbindung läfst sich leicht wieder in Benzamaron zurückverwandeln, wenn man dieselbe in alkoholischer Lösung mit Des-

[1] Ann. Chem. 275, 50—83. — [2] Ber. 21, 2934.

oxybenzoin und einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge kurze Zeit stehen läfst. Mit der β-Verbindung fand unter denselben Bedingungen keine Veränderung statt. Ferner giebt die α-Verbindung beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im geschlossenen Rohre auf 100° ein *Hydrazon*, die β-Verbindung dagegen nicht. Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln, Schmelzp. 164°. Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird nach einiger Zeit oder sofort auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv grün. Wenn die α-Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt wird, so erhält man durch Ausschütteln der durch Wasser verdünnten Reactionsflüssigkeit mit Aether eine Substanz, die aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 118°. Der wässerige Theil der Reactionsflüssigkeit enthält eine Substanz, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt und deren Eigenschaften mit denen des Amarsäureanhydrids übereinstimmen. Letztere Substanz entsteht auch bei längerem Kochen der α- sowie der β-Verbindung mit Natriumäthylat, während Natriummethylat keine Veränderung der beiden Verbindungen bewirkt. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{21}H_{16}O + C_2H_5OH + NaHO = C_{23}H_{21}O_3Na + H_2$. Verfasser schliefst aus diesen Reactionen, dafs die α-Verbindung ein Keton ist, das mit dem Benzamaron noch in directem Zusammenhang steht und das durch Condensation von je 1 Mol. Desoxybenzoin und Benzaldehyd nach folgender Gleichung gebildet wird: $C_6H_5CO.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5CHO = C_6H_5.CO.C{<}^{CH.C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O$. Das *Amarsäureanhydrid*, $C_{23}H_{20}O_2$, wird nach Angabe des Verfassers am besten durch directes Erhitzen von Desoxybenzoin und Benzaldehyd mit Natriumäthylat erhalten. Zu diesem Zwecke werden 45 g Natrium in viel Alkohol gelöst und der Lösung 90 g Desoxybenzoin und 90 g Benzaldehyd zugefügt. Nach drei- bis vierstündigem Kochen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in vier bis fünf Liter Wasser gegossen. Nach Verlauf von 12 Stunden wird filtrirt, die wässerige Lösung mit Salzsäure gefällt, die abgeschiedene Amarsäure getrocknet und aus Essigäther umkrystallisirt. Die Amarsäure selbst ist unbeständig. Wie Natriumäthylat zersetzt auch Natriumisobutylat das Benzamaron unter Bildung der *Dimethylamarsäure*, die aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 182°. *Verhalten der Amarsäure gegen Ammoniak:* Beim Erhitzen des Anhydrids mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° entstehen zwei indifferente Verbindungen und eine Säure. Aus der Re-

actionsmasse werden zunächst durch Wasser die indifferenten Verbindungen und im ammoniakalischen Filtrat durch Chlorwasserstoff die neue Säure gefällt. Erstere werden durch Krystallisiren aus Benzol getrennt, wobei sich die eine in feinen, weifsen Nadeln, Schmelzp. 145 bis 152°, die andere in flachen, farblosen Kryställchen, Schmelzp. 124°, abscheidet. Die Säure krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, prismatischen Krystallen, Schmelzp. 127 bis 135°, und hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_4$. Dieselbe ist einbasisch und geht beim Erhitzen in Amarsäureanhydrid über. Das *Amid* dieser Säure ist die eine der beiden erwähnten indifferenten Verbindungen und zwar die zweite, bei 124° schmelzende Substanz, $C_{23}H_{23}NO_3$, während die andere, bei 152° schmelzende Substanz das *Amid* der Amarsäure, $C_{23}H_{23}NO_2$, ist. *Verhalten des Amarsäureanhydrids gegen Mineralsäuren:* Beim Erhitzen des Anhydrids mit Salpetersäure, die mit Eisessig verdünnt ist, und ferner beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure tritt Spaltung ein unter Bildung einer aus Benzol in feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz vom Schmelzp. 168° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_2$. Dieselbe ist in Ammoniak unlöslich und geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in ein wasserlösliches Kalisalz über, aus dem durch Chlorwasserstoff die freie Säure gefällt wird, die aber sehr leicht beim Umkrystallisiren wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht. Bei der Behandlung einer alkalischen Lösung der Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$ mit Permanganat entsteht eine neue Säure, die aber noch nicht näher untersucht wurde. *Oxydation der Amarsäure.* Eine Lösung des Amarsäureanhydrids in Eisessig wurde mit Chromsäure erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wurden dann durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat die Oxydationsproducte entzogen, die aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure in Form eines dicken, weifsen Niederschlages ausfielen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses Niederschlages aus Alkohol lassen sich zwei einbasische, isomere Säuren, $C_{23}H_{20}O_3$, isoliren, die vom Verfasser als *α- und β-Dehydroamarsäure* bezeichnet werden. Die eine, β-Verbindung, krystallisirt in feinen Nadeln, Schmelzp. 238°, die andere, α-Verbindung, ist leichter löslich und krystallisirt in dickeren Nadeln, Schmelzp. 173°. Bei Verwendung von Permanganat als Oxydationsmittel entstehen dieselben Producte. Durch Ueberschmelzen gelingt es, die niedriger schmelzende Säure in die isomere zu verwandeln. Die β-Säure geht bei der Destillation im Vacuum unter Verlust von Wasser in das

Dehydroamarsäureanhydrid, $C_{23}H_{18}O_2$, über, aus dem aber mit alkoholischem Kali die β-Säure wieder regenerirt wird. Das Anhydrid geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre in das *Dehydroamarsäureamid*, $C_{23}H_{21}O_2N$, über, das in Alkohol schwer löslich ist und daraus in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 232°. Es ist sehr beständig, da es sich im Vacuum unzersetzt destilliren läfst. Phenylhydrazin verändert die β-Säure nicht. Dagegen wird dieselbe durch Schmelzen mit Kali in *Benzoësäure* und *Pyroamarsäure* gespalten, die mittelst Alkohol getrennt werden können. $C_{23}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{16}H_{15}O_2K + C_6H_5COOK + H_2O$. Die Pyroamarsäure schmilzt bei 95 bis 96° und wird durch Chromsäure zu Benzoësäure und Harz oxydirt. *II. Condensation von Desoxybenzoin mit Acetophenon.* 2 Mol. Desoxybenzoin vereinigen sich bei Anwesenheit von alkoholischem Kali mit 1 Mol. Acetophenon, aber nur unter Mitwirkung von Luft, nach folgender Gleichung:

$$C_8H_8O + 2C_{14}H_{12}O + O_2 = C_{36}H_{28}O_2 + 2H_2O.$$

Das Product scheidet sich nach 16 Stunden aus der inzwischen roth gewordenen Flüssigkeit in Form kleiner, zu Büscheln gruppirter Nädelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 198° schmelzen. *III. Condensation von Desoxybenzoin und Furfurol.* Die beiden Substanzen vereinigen sich unter Mithülfe von Natriumäthylat zu einer aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 196° schmilzt. Die anderen bei dieser Reaction in gröfserer Menge entstehenden Verbindungen sind noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. *K.*

L. Claisen. Beiträge zur Kenntnifs der 1-3-Diketone [1]. — Verfasser theilt die Resultate seiner Untersuchung über die 1-3-Diketone mit. *I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die Alkalisalze des Acetylacetons.* Säurechloride wirken auf die Salze der 1-3-Ketonsäureäther unter Bildung von zwei verschiedenen Aethern ein, die vom Verfasser als C-Acyl- und O-Acylderivate bezeichnet werden. Es sollte nun das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers gegen die Alkalisalze der 1-3-Diketone, speciell des Acetylacetons, untersucht werden. Das Acetylaceton wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aceton und Essigäther dargestellt. Bezüglich der bei der Darstellung einzuhaltenden Bedingungen mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei 139°.

[1] Ann. Chem. 277, 162—206; Ber. 26, 1879.

25 g des Acetylacetons wurden in ätherischer Lösung mit 5,7 g Natrium auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Metalls erwärmt. Hieraut wurden zur gut gekühlten Lösung 27,2 g Chlorkohlensäureäther allmählich hinzugegeben und die Reaction alsdann durch $^1/_4$ stündiges Erwärmen zu Ende geführt. Nach Zusatz von Eiswasser konnte die ätherische Lösung getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet werden. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Oel, das nach wiederholter Destillation im Vacuum bei 124 bis 126° unter 18 mm Druck siedet. In weit besserer Ausbeute läfst sich dieses Product aus Kaliumacetylaceton und Chlorkohlensäureäther darstellen. Dieses Oel ist der *Acetylaceton-O-carbonsäureäther:*

$$\begin{matrix} CH_3.CO \searrow \\ CH_3.C \lessgtr \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ O.COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Derselbe siedet bei 221 bis 224° und giebt weder mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, noch mit Kupferacetat ein Kupfersalz. Verdünnte Alkalien zersetzen den Aether sehr rasch in Acetylaceton und Alkalicarbonat, während der isomere C-Aether erst beim Erwärmen in Essigsäure und Acetessigäther zersetzt wird. Neben dem als Hauptproduct entstehenden O-Aether bildet sich auch der *Acetylaceton-C-carbonsäureäther* (Diacetessigäther), wenn auch nur in geringer Menge. Derselbe siedet bei 209 bis 210°, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten, bildet Schwermetallsalze und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazolabkömmling und mit Hydroxylamin zu einem Isoxazolderivat, dem *α-γ-Dimethylisoxazol-β-carbonsäureäther*, Siedep. 218 bis 220°, der mit alkoholischem Natron verseift werden kann unter Bildung der freien Dimethylisoxazolcarbonsäure, Schmelzp. 142°. Chlorkohlensäuremethylester wirkt auf Natriumacetylaceton ein unter Bildung von *Acetylaceton-O-carbonsäuremethyläther*, Siedep. 115 bis 120°, und von *Diacetessigsäuremethyläther*, der bei 194 bis 198° siedet und bei 22 bis 23° schmilzt. *II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons* [1]). Das Natriumsalz des Benzoylacetons wurde aus dem Keton mit Natriumäthylat hergestellt. Auf dieses in Aether suspendirte Salz wirkte Benzoylchlorid ein, zunächst einige Stunden bei Eiskühlung, dann einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur und schliefslich sechs Stunden auf dem Wasserbade. Die Reactionsmasse wurde hierauf zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser geschüttelt und dann mehrmals mit kleinen

[1]) Ber. 26, 1870.

Mengen einer kalt gesättigten Sodalösung extrahirt. Die alkalische Lösung enthält das Dibenzoylaceton, welches beim Einleiten von Kohlensäure ausfällt. Die ätherische Lösung enthält neben viel freiem Monobenzoylaceton einen neutralen, öligen Körper. Das *Dibenzoylaceton*, dessen Ausbeute mäfsig ist, bildet ein fein krystallinisches, fast geruchloses Pulver. Es ist in heifsem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Aether und Chloroform. Aus Ligroin krystallisirt es in kurzen Prismen. Von kaltem Alkohol wird es leicht aufgenommen, beim Erwärmen mit Alkohol erleidet es eine Umwandlung in das Isomere. Das Triketon schmilzt bei 101 bis 102° und ist eine starke Säure. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier. Verdünnte Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak lösen es leicht auf, die Lösung ist gelb gefärbt. Das Kupfersalz fällt als hellblaues, voluminöses Pulver aus, wenn man die alkoholische Lösung des freien Dibenzoylacetons mit Kupferacetat versetzt. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung des Triketons zunächst eine dunkel blutrothe Färbung, auf Zusatz von Kaliumacetat fällt alsdann das neutrale, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Eisensalz als bräunlichrothes Pulver aus. Kalilauge, Ammoniak, concentrirte Salzsäure spalten das Triketon unter Loslösung des Acetylrestes in Dibenzoylmethan. Das *Isomere* des Dibenzoylacetons, das *Isodibenzoylaceton*, entsteht beim Krystallisiren des Triketons aus Alkohol. Man löst zu diesem Zwecke letzteres in wenig heifsem Alkohol und läfst langsam auskrystallisiren, hierbei erhält man die Isoverbindung in schönen, weifsen Nadeln, die in allen Lösungsmitteln schwerer löslich sind als das ursprüngliche Keton. Dieselbe schmilzt bei 107 bis 110° und giebt weder mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, noch mit Kupferacetat eine Fällung, noch löst sie sich in Soda. Die Verwandlung der Isoverbindung wieder in das ursprüngliche Keton läfst sich sehr leicht bewirken, so z. B. durch Schütteln mit kaltem Alkohol oder wässeriger Sodalösung, ferner durch Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff oder quantitativ, wenn man die Isoverbindung in Aether suspendirt und mit alkoholischem Natron zusammenbringt. Der neben dem Dibenzoylaceton entstehende *neutrale*, *flüssige Körper* ist ein *O-benzoylirtes Dibenzoylaceton*. Es zersetzt sich bei der Behandlung mit alkoholischem Natriumäthylat in Benzoësäureester und das Natriumsalz des Dibenzoylacetons. Hieraus geht hervor, dafs der zuletzt in das Molekül eingetretene Benzoylrest an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden ist und dafs dem neutralen Körper eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

$$C\begin{cases} \overset{\overset{\displaystyle O.CO.C_6H_5}{|}}{C}.CH_3 \\ CO.C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{cases} , \qquad C\begin{cases} \overset{\overset{\displaystyle O.CO.C_6H_5}{|}}{C}.C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{cases} .$$

Das Kaliumsalz des Benzoylacetons reagirt mit Benzoylchlorid viel lebhafter. Bei Verwendung von je 1 Mol. Kaliumsalz und Benzoylchlorid entsteht von dem Triketon sehr viel weniger, von dem neutralen Körper dagegen erheblich mehr im Vergleich zu den bezüglichen Mengen bei den Versuchen mit dem Natriumsalz. *Kaliumacetylaceton* verhält sich analog. Es wurden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das erwartete *C-benzoylirte Acetylaceton* oder *Benzoyldiacetylmethan* neben einem neutralen Körper, dem *dibenzoylirten Acetylaceton*, erhalten. Das C-benzoylirte Acetylaceton ist eine weifse, krystallinische Masse, schmilzt bei 34 bis 35° und wird von wässerigen Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Es ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Versuche zur Umwandlung des Ketons in das Isomere waren bisher resultatlos. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel blutroth. Kupferacetat fällt ein kornblumenblaues Kupfersalz vom Schmelzp. 224 bis 225°. Von Natronlauge oder Ammoniak wird das Keton gespalten in Benzoylaceton und Essigsäure bezw. Acetamid. Hiernach kann man durch abwechselnde Benzoylirung und Spaltung eine Acetylgruppe nach der anderen ersetzen und so vom Acetylaceton zum Tribenzoylmethan gelangen. Das dibenzoylirte Acetylaceton krystallisirt aus Ligroin in kurzen Prismen und Täfelchen, Schmelzp. 102 bis 103°. Es ist als ein zugleich C- und O-benzoylirtes Acetylaceton zu betrachten von der Formel

$$C\begin{cases} \overset{\overset{\displaystyle O.CO.C_6H_5}{|}}{C}.CH_3 \\ CO.CH_3 \\ CO.C_6H_5 \end{cases} .$$

Das Gesammtresultat der Untersuchung ist: „Dem Benzoylchlorid gegenüber verhalten sich die Alkalisalze der 1-3-Diketone wie Abkömmlinge der Form

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} COR \\ COR' \end{matrix} ,$$

dagegen reagiren die Salze des entstehenden monobenzoylirten Productes mit einem zweiten Molekül Benzoylchlorid wie Derivate der hydroxylhaltigen Form

$$C\begin{cases} C.OH.R \\ COR \\ COR \end{cases} .“$$

Die Neigung zur Umlagerung tritt um so mehr hervor, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind. Dieser letztere Satz ist nun dahin zu erweitern, dafs die Tendenz zur Umlagerung auch wächst mit der Anzahl der Acylreste. *K.*

A. Angeli[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten. Er erhielt bei der Reduction des nach dem Vorgange von Hollemann[2]) durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 auf Acetophenon dargestellten, bei 87° schmelzenden Peroxyds des Dibenzoylglyoxims, $C_6H_5COC(NO)C(NO)COC_6H_5$, in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig in der Kälte *Dibenzoylglyoxim*, $C_6H_5COC(NOH)C(NOH)COC_6H_5$, in feinen, glänzenden, bei 168° schmelzenden, in Kalilauge in der Kälte mit orangerother Farbe löslichen Nadeln, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,14 wieder in das Peroxyd vom Schmelzp. 87° zurückverwandelt wird. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht das Dibenzoylglyoxim in das *Dibenzoylazoxazol*, $C_6H_5COC(=N-O-N=)CCOC_6H_5$, über, welches farblose, bei 118° schmelzende, in Alkali unlösliche, prismatische Krystalle bildet. Durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschufs wird es in das *Dioxim*, $C_6H_5-C(NOH)-C(=N-O-N=)C-C(NOH)-C_6H_5$, übergeführt, welches aus Benzol in weifsen, bei 176° schmelzenden, in Alkali leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Beim Versetzen der alkalischen Lösung desselben mit rothem Blutlaugensalz entsteht eine neue, bei 221° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{11}N_3O_2$, welche sich also von dem Dioxim durch den Mindergehalt einer NOH-Gruppe unterscheidet. Das aus dem Dibenzoylazoxazol durch Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gewonnene *Dihydrazon*, $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)C(=N-O-N=)C(N_2HC_6H_5)C_6H_5$, krystallisirt in kleinen, gelben, bei 172° schmelzenden Nadeln. Das Dibenzoylglyoxim endlich wurde durch Behandeln in alkalischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschufs und Ansäuern nach beendeter Reaction mit Essigsäure in ein weifses, gegen 225° schmelzendes Pulver von der Formel $C_{16}H_{14}N_4O_4$ umgewandelt, welches wahrscheinlich das *Diphenyltetraketoxim* von der Formel $C_6H_5-C(NOH)-C(NOH)-C(NOH)-C(NOH)-C_6H_5$ ist. — Im Weiteren berichtete A. Angeli[3]) über die

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 417; Ber. 26, 527. — [2]) JB. f. 1887, S. 1431 ff. — [3]) Gazz. chim. ital. 23 a, 436; Ber. 26, 593.

Oxydationsproducte einiger die Gruppe $C_2N_2O_2$ *enthaltender Verbindungen.* Bei der Oxydation des Peroxyds des Isosafrols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhielt er einen *Körper* von der Formel $C_4H_4N_2O_4$, welcher aus Benzol in farblosen, langen Nadeln krystallisirt und sich in Chloroform und Benzol in der Kälte nur wenig, in Wasser leicht, in Alkohol, Aether und Essigäther sehr leicht, in Petroläther fast gar nicht löst. Derselbe Körper wurde auch durch Oxydation der α-β-Diisonitrosobuttersäure von Ceresole und G. Koeckert[1]) [Methyl-syn-glyoximcarbonsäure von Nüfsberger[2])] $CH_3C(NOH)C(NOH)COOH$ mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 gewonnen und damit nachgewiesen, dafs er nach der Formel $CH_3-C(=N-O-O-N=)C-COOH$ constituirt ist. — Im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten, theilte A. Angeli[3]) mit, dafs das *Dibenzoylazoxazolon* (siehe oben) grofse Beständigkeit und in seinem äufseren Habitus grofse Aehnlichkeit mit dem Diphenacyl, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$, besitzt. Die orangegelben, durchsichtigen, äufserst kleinen Krystalle desselben gehören nach Messungen von Negri dem trimetrischen Systeme an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}82177:1:1{,}31043$; beobachtete Formen sind: (110), (111) und (100); gemessene Winkel sind: $(110):(111) = 25^0\,51'$, $(111):(1\bar{1}1) = 69^0\,41^1/_2'$, $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 128^0\,21'$, $(111):(\bar{1}11) = 88^0\,06'$, $(110):(1\bar{1}1) = 80^0\,03'$, $(100):(111) = 45^0\,57'$, $(110):(1\bar{1}0) = 79^0\,01'$, $(110):(\bar{1}10) = 101^0\,11'$, $(100):(110) = 39^0\,25^1/_2'$ im Mittel. Die Krystalle sind nach (001) verlängert und die Flächen (110) und (111) vorherrschend und stets vorhanden, während die Fläche (100) meist klein ist und seltener vorkommt. Das aus dem Dibenzoylazoxazolon gewonnene Dioxim (siehe oben) geht beim Behandeln mit rothem Blutlaugensalz im Ueberschufs in alkalischer Lösung in eine *Verbindung* $C_{16}H_{11}N_3O_2$, über, welche in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich ist, unter Zersetzung bei 221° schmilzt und wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_5-C(=N-O)-C(=N-O-N=)C-CH-C_6H_5$ constituirt ist. Entsprechend den Osazinen von Knorr[4]) wird diese Verbindung als ein „*Isosazin*“ bezeichnet. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin im Ueberschufs in essigsaurer Lösung giebt das *Dibenzoylazoxazolon* ein in gelben, bei 172° schmelzen-

[1]) JB. f. 1884, S. 1114 ff. — [2]) JB. f. 1892, S. 1740 ff.; Ber. 25, 2142. — [3]) Gazz. chim. ital. 23 b, 21. — [4]) JB. f. 1889, S. 1003 ff.

den Nädelchen krystallisirendes *Dihydrazon*, $C_6H_5-C(N_2HC_6H_5)-C(=N-O-N=)C-C(N_2HC_6H_5)-C_6H_5$. Hieran anschliefsend bemerkt Angeli noch, dafs die Krystalle des bei der Oxydation des Peroxyds des Isosafrols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehenden *Körpers* $C_4H_4N_2O_4$ (siehe oben) nach Messungen von Negri dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}73917:1:0{,}62067$; der Winkel $\beta = 87°01'$. Beobachtete Formen sind: (100), (010), (001), (101), (110), (210), (111); gemessene Winkel: (100):(001) = 87° 01'; (100):(111) = 70° 49'; (111):(001) = 35° 04'; (111):(110) = 53° 26'; (111):(110) = 74° 25'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 59° 54'; (111) : (010) = 60° 03½'; (100) : (210) = 41° 06'; (210) : (010) = 48° 58'; (100) : (110) = 60° 10'; (100) : (010) = 30° 01'; (110):($\bar{1}$10) = 59° 46'; ($\bar{1}\bar{1}$0):(001) = 91° 30' im Mittel. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind meist nach (100) tafelförmig und nach (001) in die Länge gezogen. Die Formen (100), (110), (111) und (001) kommen stets, (010) häufig, (210) und (101) selten vor. Durch (100) verläuft eine optische Axe. Das *Silbersalz* dieser Verbindung bildet ein weifses, an der Luft sich schwärzendes Pulver, welches im trockenen Zustande beim Erhitzen unter Verpuffung verbrennt. *Wt.*

Chinone.

Samuel C. Hooker. The conversion of para-into orthoquinone derivatives [1]). — Sowohl in der Lapacholgruppe als in anderen Gruppen werden Derivate des α-Naphtochinons von der Formel I durch die Einwirkung von Säuren leichter in Anhydride, die sich von β-Naphtochinon (Formel II) ableiten, als in solche vom Typus des α-Naphtochinons (Formel III) verwandelt:

```
        I                      II                    III
       CO                    C——O                    CO
  /\/\CX.OH              /\/\C.X                 /\/\CX
       |                                         | |  |
  \/\/OH                 \/\/                    \/\CO
                                                    CO
```

So wird das von Zincke und Thelen [2]) dargestellte Benzaldishydroxy-α-naphtochinon quantitativ in ein vom β-Chinon ab-

---

[1]) Chem. News 67, 93. — [2]) Ber. 21, 2203.

geleitetes Anhydrid verwandelt. Wie bei den β-Lapachonen gelingt umgekehrt die Umwandlung von β-Chinonderivaten in α-Chinonderivate leicht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge. *Mt.*

James Leicester. Die Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin[1]). — Bei der Einwirkung von p-Chinonen auf Nitraniline und Homologe scheinen allgemein Chinonfluorindene resp. Chinonphenazinderivate sich zu bilden. So entsteht durch Erwärmen einer Lösung von Chinon und m-Nitranilin in Eisessig das *Chinon-di-m-nitranilid.* Aus einer Mischung von Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt, zeigt es den Schmelzp. 295°. Gleichzeitig bildet sich *Chinon-m-nitranilid,* ein bronzefarbenes, bei 135° schmelzendes Pulver. Durch Reduction des Dianilids mit Ammoniumsulfid wird *Chinon-m-homofluorinden,*

```
             H      O
   /\      /—N—  /\    //=N—  /\
  |  |    |        |  |       |  |
  |  |    |        |  |       |  |
   \/      \—N=  \/    \—N—   \/
                  O        H
```

erhalten, ein braunschwarzes, über 360° schmelzendes Pulver. Mit Essigsäure entsteht eine Braunfärbung, die auf Zusatz von Schwefelsäure in Grün und Roth übergeht. In analoger Weise wird *Chinon-p-nitrotoluid* dargestellt, ein bläulichschwarzes krystallinisches Pulver. Dasselbe wird durch Ammoniumsulfid zu einer bei 300° sich zersetzenden schieferfarbenen Verbindung reducirt. *Chinon-di-p-nitrotoluid* ist eine bronzefarbene Substanz, die zu einer bei 300° schmelzenden Verbindung reducirt wird. Letztere ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. — Aus Thymochinon und o-Nitranilin wird das *Thymochin-di-o-nitranilid* erhalten, das aus Alkohol und Aether in strohfarbenen Nadeln krystallisirt, die bei 125° schmelzen. Das daraus gewonnene *Phenazin,* $C_6O_2(C_3H_7)(CH_3)\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$, bildet grüne Nadeln vom Schmelzp. 320°. — *Thymochin-di-p-nitrotoluid* krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelblichrothen Tafeln, die bei 112° schmelzen. Das *Thymochin-o-methylphenazin,* $C_6O_2(C_3H_7)(CH_3)\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3(CH_3)$, ist ein graulichweifses, krystallinisches Pulver, das bei 325° sublimirt und in Eisessig und Aether mit gelber Farbe sich löst. *Rh.*

---

[1]) Chem. News 68, 268—269; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 76.



G. Ciamician und P. Silber. Sul dimetossilchinone simmetrico[1]). — Wie Will[2]) gefunden, liefert Trimethylpyrogallol durch Oxydation *Dimethoxychinon.* Es war anzunehmen, dafs auch Trimethylphloroglucin zu demselben Oxydationsproduct führen werde. Das Trimethylphloroglucin konnte leicht mittelst der Kalischmelze aus dem Leucotin erhalten werden. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht es rasch in das Chinon über, das nach einmaligem Umkrystallisiren den von Will angegebenen Schmelzp. 249° besitzt. *Ldt.*

J. L. Bridge. Ueber die Aether des Chinonoxims (p-Nitrosophenols)[3]). — Das sog. p-Nitrosophenol erwies sich in allen seinen Reactionen als identisch mit dem Chinonoxim $O:C_6H_4:NOH$. Da dieser Körper im Sinne seiner tautomeren Formel $HO.C_6H_4.NO$ überhaupt nicht reagirt, so ist der ältere Name für die Substanz zu verwerfen. Aus dem Natrium- sowie dem Silbersalz des Nitrosophenols und Jodalkylen, bezw. Säurechloriden erhält man nur Aether von der Constitution $O:C_6H_4:NOR$. *Methylchinonoxim*, $O:C_6H_4:NOCH_3$, entsteht bei Einwirkung von Methyljodid auf das in Aether suspendirte Silbersalz des Chinonoxims unter Vermeidung jeder Erwärmung. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende harzige Masse wird mit Ligroin extrahirt, welches den Methyläther beim Einengen in flachen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 83° abscheidet. Die Substanz wird von allen organischen Lösungsmitteln, auch von kaltem Wasser, aufgenommen. Bei der Darstellung dieses Körpers durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumchinonoxim in methylalkoholischer Lösung wurde ein in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlösliches Nebenproduct in dunkelrothen Nadeln erhalten, welches sich in Aetzalkalien und Ammoniak mit tiefrother Farbe löst. Es besitzt die Zusammensetzung des Methylchinonoxims und ist wahrscheinlich eine polymere Modification desselben. Durch Anlagerung von Brom und von Chlor liefert das Methylchinonoxim ein *Dibromid*, $O:C_6H_4Br_2:NOCH_3$, in farblosen, vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 123°, und ein *Dichlorid*, $O:C_6H_4Cl_2:NOCH_3$, in farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 93°. Dieselben sind in organischen Mitteln löslich und werden von rauchender Salpetersäure, ohne Veränderung zu erleiden, aufgenommen. In analoger Weise wie Chinondibromid und Chinondichlorid wird das Methylchinonoximdichlorid durch verdünnten Alkohol bei längerem

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 483—485; Ber. 26, 784—786. — [2]) Ber. 21, 602 u. 2020. — [3]) Ann. Chem. 277, 79—104.

Kochen in Salzsäure und Methylchlorchinonoxim gespalten. Es entstehen hierbei die beiden zu erwartenden Isomeren, welche durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin in etwa gleichen Mengen erhalten werden. Das schwerer lösliche *Methyl-α-chlorchinonoxim* schmilzt bei 123°, das leichter lösliche *Methyl-β-chlorchinonoxim* bei 97°. Die beiden isomeren Chlorsubstitutionsderivate wurden auch bei Einwirkung von α-Methylhydroxylamin auf Chlorchinon erhalten. Beide Körper krystallisiren in gelben Nadeln, sind geruchlos und unzersetzt sublimirbar. *Aethylchinonoxim*, $O:C_6H_4:NOC_2H_5$, krystallisirt aus Ligroin in gelben, rhombischen oder hexagonalen Tafeln vom Schmelzp. 30°, besitzt starken aromatischen Geruch und zersetzt sich leicht im unreinen Zustande. *Acetylchinonoxim*, $O:C_6H_4:NOCOCH_3$, krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 107°. Es ist geruchlos und kaum löslich in Wasser, seine Lösungen in Aether und Alkohol sind grün gefärbt. Die Acetylverbindung entsteht auch glatt aus dem Chinonoxim, wenn man dasselbe mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. *Carbäthoxychinonoxim*, $O:C_6H_4:NOCO_2C_2H_5$, erhält man durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Silberchinonoxim. Es bildet aus Ligroin gelbe, hexagonale Tafeln vom Schmelzp. 110° [1]). *Benzylchinonoxim*, $O:C_6H_4:NOCH_2C_6H_5$, bildet gelbe, rectanguläre oder rhombische Tafeln vom Schmelzp. 63,5°. Dafs dieser Aether die angegebene Constitution besitzt, wird dadurch bewiesen, dafs er auch aus Chinon beim Behandeln mit der berechneten Menge von salzsaurem α-Benzylhydroxylamin entsteht [2]). Aus dem Benzyläther entstehen durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom ein *Dichlorid*, $O:C_6H_4Cl_2:NOCH_2C_6H_5$, und ein *Dibromid*, $O:C_6H_4Br_2:NOCH_2C_6H_5$, von denen man das erste in farb- und geruchlosen rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 64° erhielt, das zweite dem ersten gleicht, jedoch bei 68° schmilzt. *Benzoylchinonoxim*, $O:C_6H_4:NOCOC_6H_5$, wird am besten durch Zusatz von Benzoylchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Natriumchinonoxim in geruchlosen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 174° erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung in der Kälte in ihre Componenten, Benzoësäure und Chinonoxim, gespalten. *Benzoylchinonoximchlorid*, $O:C_6H_4Cl_2:NOCOC_6H_5$, bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 165°, welche in Wasser ganz unlöslich sind. Beim Kochen mit 50 proc. Alkohol

---

[1]) Vgl. Walker, JB. f. 1884, S. 967. — [2]) Behrend u. Luchs, Ann. Chem. 257, 205.

wird das Dichlorid in zwei isomere Verbindungen, das *Benzoyl-α-chlorchinonoxim* vom Schmelzp. 197° und das weit löslichere *Benzoyl-β-chlorchinonoxim* vom Schmelzp. 162° übergeführt. Diese isomeren Verbindungen wurden auch gleichzeitig aus dem von Kehrmann[1]) als m-Chlorchinonoxim beschriebenen Körper mittelst Natriumäthylat und Benzoylchlorid erhalten, woraus zu schliefsen ist, dafs das Kehrmann'sche Product keinen einheitlichen Körper darstellt, sondern aus m- und o-Chlorchinonoxim besteht. In gleicher Weise wurden aus dem bei 145 bis 146° schmelzenden *Dibromid* durch Kochen mit verdünntem Alkohol zwei Isomere erhalten, von denen das schwerer lösliche bei 171°, das leichter lösliche bei 158° schmolz. Aus Chinonoxim bildet sich bei Einwirkung von Brom in alkoholischer Lösung in vorwiegender Menge ein bei 170° unter Zersetzung schmelzendes Dibromid, welches in ein ganz einheitliches, bei 191° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes *Benzoyldibromchinonoxim*, $O:C_6H_2Br_2.NOCOC_6H_5$, übergeführt werden kann. — Das Nitrosoanilin und die Monalkylnitrosaniline sind wahrscheinlich als Imidochinonoxim bezw. Alkylimidochinonoxime aufzufassen, wie durch die Feststellung der Constitution ihrer Aether bewiesen werden konnte. Von solchen Aethern wurden dargestellt: das *Benzoyl-p-nitrosodiphenylamin*, hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 156°, und das *Carbäthoxy-p-nitrosodiphenylamin*, rothbraune Tafeln vom Schmelzp. 89°. *Hr.*

H. S. Grindley und C. Loring Jackson. Ueber einige Derivate des Chloranils[2]). — Behandelt man Chloranil mit Natriumphenolat, so entsteht ein Product in Gestalt von rothen Nadeln, die bei 242° schmelzen und der Zusammensetzung $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$ entsprechen, also *Dichlordiphenoxychinon* sind. Dessen Hydrochinon, durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet Nadeln vom Schmelzp. 197°. Behandelt man dies Chinon mit 2 Mol. Natriummalonsäureester und 2 Mol. Natriumäthylat, so erhält man einen blauen Niederschlag, der beim Ansäuern gelbe Krystalle vom Schmelzp. 132° hinterläfst. Der Körper ist *Dichlorchinondimalonsäureester*, $C_6Cl_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$. Die Phenoxylgruppen sind also durch die Malongruppen ersetzt worden. Dementsprechend konnte auch Phenol aufgefunden werden. Der Körper bildet mit Natriumalkoholat ein tiefblaues Salz, das aus einer ätherischen Lösung des Esters mittelst Natriumäthylat ausgefällt wird. *Ldt.*

---

[1]) JB. f. 1888, S. 1647 ff. — [2]) Ber. 26, 397—398.

C. Loring Jackson und H. S. Grindley. Ueber Hemiacetale, welche sich von substituirten Chloranilen ableiten[1]. — Die Verfasser haben bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Diphenoxydichlorchinon das Natriumsalz des *Dimethoxydichlorchinons*, dem noch 2 Mol. Methylalkohol angelagert sind, erhalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel $C_6(CH_3O)_2.Cl_2.O_2.(CH_3ONa)_2$. Die Verbindung $C_6(CH_3O)_2.Cl_2.O_2.(CH_3OH)_2$ ist farblos und läfst sich leicht in das rothe, von Kehrmann[2] dargestellte, bei 141 bis 142° schmelzende Dimethoxydichlorchinon umwandeln. Diese Ueberführung kann auf verschiedene Weise bewirkt werden, so durch Erhitzen der Substanz auf 170 bis 173° oder durch Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure oder durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch Behandlung mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100°. Ebenso, wenn auch langsamer, wirkt Acetanhydrid. Auf Grund der beobachteten Thatsachen nehmen die Verfasser an, dafs sich bei der genannten Reaction die beiden Moleküle CH_3ONa an die beiden im Chinonmolekül enthaltenen Ketongruppen anlagern unter Bildung von *Hemiacetalen*, indem die Gruppen $> CO$ in die Gruppen $> COH.OCH_3$ umgewandelt werden. Die erhaltene Verbindung würde demnach *Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal* zu nennen sein. Natriumäthylat reagirt in gleicher Weise unter Bildung des entsprechenden *Aethylhemiacetals*, dessen Natriumsalz ebenfalls gut krystallisirt. Aus dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen auf 140 bis 143° das *Diäthoxydichlorchinon* vom Schmelzp. 104 bis 105°. Mit Bromanil wurden ähnliche Resultate erhalten. Ferner wurden aus Natriumäthylat und Chinon und Phenanthrenchinon Verbindungen dargestellt, die aber von sehr geringer Beständigkeit sind. *K.*

F. Kehrmann und J. Messinger. Notiz über m-Dijodchinon[3]. — Analog der Darstellung von m-Dichlorchinon läfst sich m-Dijodchinon aus symmetrischem Trijodphenol durch Oxydation mit Chromsäure darstellen. Hierbei entsteht immer ein in Alkohol unlösliches rosafarbenes Nebenproduct. Ein geeignetes Krystallisationsmittel ist Toluol, aus dem man es in gelbrothen, grofsen Krystallen erhält. *Ldt.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Halogen Derivatives of Quinone. Part VII. Derivatives of Quinhydrone[4]. — Die Darstellung eines Monochlorchinhydrons gelang nicht oder nur unvoll-

---

[1] Ber. **26**, 1631—1633; vgl. auch daselbst, S. 397. — [2] J. pr. Chem. **40**, 370. — [3] Ber. **26**, 2377. — [4] Chem. Soc. J. **63**, 1314—1327.

ständig. Versuche, Chinon und Monochlorhydrochinon zu vereinen, einmal in Chloroform, das andere Mal in kochendem Wasser, führten allerdings zu einem grünen, bronzeglänzenden Product vom ungefähren Schmelzp. 145°, das wahrscheinlich das gesuchte Monochlorchinhydron war, aber beim Umkrystallisiren sich immer zersetzte in Chinhydron und Dichlorchinhydron. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit Hydrochinon und Chlorchinon, die einmal in ätherischer, das zweite Mal in alkoholischer Lösung ausgeführt wurden. Das Product schmolz bei etwa 130°, hatte auch ungefähr die gewünschte Zusammensetzung, zersetzte sich aber ebenfalls beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther in die oben genannten Zersetzungsproducte. *Dichlorchinhydron* wurde einmal aus Monochlorchinon und Monochlorhydrochinon in ätherischer Lösung, sowie aus Monochlorhydrochinon in wässeriger durch Oxydation mittelst Ferrichlorid dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in violettgrünen Krystallen vom Schmelzp. 70 bis 72°. Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser und entsprechen der Zusammensetzung $C_6H_3ClO_2, C_6H_3Cl(OH)_2 + H_2O$. Das Wasser entweicht über Schwefelsäure und dann schmilzt die Substanz bei 93 bis 94°. Es zersetzt sich langsam. Tetrachlorchinhydron wird auf analoge Weise aus den p-Dichlorderivaten der Componenten dargestellt. Am besten eignet sich die Oxydationsmethode mit Eisenchlorid. Man erhält so dunkelviolette Nadeln, die bei 98° farblos werden und zwischen 105 bis 140° schmelzen. Das Anhydrid ist hellbraun und schmilzt bei 140 bis 145°. An feuchter Luft wird es wieder violett. Beim Versuch, es aus Benzol umzukrystallisiren, zersetzt es sich. Das aus den m-Dichlorderivaten dargestellte *Tetrachlorchinhydron* schmilzt gegen 130°. Hierbei erwies sich als beste Methode das Kochen einer Mischung der beiden Componenten (Chinon im Ueberschufs) mit Benzol und Petroleumäther und Auskrystallisiren. Man erhält so grofse braunrothe Prismen vom Schmelzp. 135°. Es zersetzt sich in den meisten Lösungsmitteln. *Hexachlorchinhydron*, auf analoge Weise erhalten, bildet dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°, die sich in den meisten Lösungsmitteln zersetzen. Ein anderes Product hatte den Schmelzp. 165 bis 177° und $^1/_2$ Mol. Wasser. Ein Octochlorchinhydron wurde nicht erhalten. — *Dibromchinhydron*, am besten durch Oxydation von Monobromhydrochinon mit Eisenchlorid erhalten, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, bronzeglänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 98° schmelzen. Das Tetrabromderivat wurde erhalten beim Kochen einer wässerigen p-Dibromhydrochinonlösung mit überschüssigem p-Di-

bromchinon und Abkühlenlassen. Die Operation ist mehrere Male zu wiederholen, bis alles Hydrochinon aufgebraucht ist. Das Product krystallisirt mit Wasser, ist dunkelviolett, wird bei 95° hellgelb und schmilzt bei 145 bis 150°. Dichlordibromchinhydron wurde in zwei Isomeren erhalten, einmal aus p-Dichlorchinon und p-Dibromhydrochinon, das andere Mal aus Dibromchinon und Dichlorhydrochinon. Ersteres krystallisirt in blauschwarzen Nadeln, welche gegen 100° hell werden unter Wasserverlust und bei 130 bis 135° schmelzen, letzteres ist ähnlich, schmilzt aber erst bei 135 bis 140°. *Ldt.*

Arthur W. Palmer und H. S. Grindley. Ueber die Oxydation von Pentamidobenzol[1]). — Durch eine Lösung von 1 g Pentamidobenzolhydrochlorid und 2 g Natriumacetat in 150 ccm Wasser wurde 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur ein Luftstrom geleitet. Die Lösung färbt sich tief kirschroth und es beginnen Flocken einer braunen Substanz sich abzuscheiden. Schliefslich erhält man beim Filtriren eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Das tiefbraune, feste Oxydationsproduct stellt ein Pulver dar, welches unter dem Mikroskop eine Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit zeigt. Es schmilzt nicht, sondern verliert bei mäfsiger Temperaturerhöhung Ammoniak. Da es in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, so wurde es nur durch Auswaschen mit Wasser gereinigt. Es besitzt die Zusammensetzung eines *Triamidochinons* oder *Amidodiimidohydrochinons*, $C_6H_7N_3O_2$. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer mahagonifarbenen, zähen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein Zersetzungsproduct abscheidet. In geringer Menge löst es sich in concentrirter Salzsäure und in Eisessig mit bernsteingelber Färbung. Beim Erhitzen mit 9proc. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150° verliert die Substanz ein Drittel des in ihr enthaltenen Stickstoffs. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine wässerige Lösung von Pentamidobenzolhydrochlorid ohne Natriumacetat erhält man einen chlorhaltigen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, welcher sich in Wasser zu einer tief rothbraun gefärbten Flüssigkeit löst. Pentamidotoluolhydrochlorid giebt bei der Oxydation in der beschriebenen Weise ein in jeder Beziehung ähnliches Product von der Zusammensetzung $CH_3.C_6H_6N_3O_2$. *Hr.*

Arthur G. Green. Ueber die Constitution von Barsilowsky's Base[2]). — Durch Oxydation von p-Toluidin mittelst

---

[1]) Ber. 26, 2304—2307. — [2]) Daselbst, S. 2772—2782; Chem. Soc. J. 63, 1395—1410.

Permanganats oder Kaliumferricyanids in wässeriger Lösung erhielt Barsilowsky[1]) eine rothe, basische, krystallinische Substanz, welche seitdem der Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen ist. Der Entdecker legte ihr die Formel $C_{28}H_{28}N_4$ bei. Perkin[2]) betrachtete sie als „Tri-p-toluylentriamin", $(C_7H_6)_3N_3H_3$, Klinger und Pitschke[3]) als eine Amidoazoverbindung von der Constitution $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_6H_7$. Sie fanden, dafs die Base bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Abspaltung von p-Toluidin eine farblose Base, $C_{21}H_{23}N_3$ (p-Leukotoluidin), liefert, die mit Leichtigkeit zu einer Farbbase, $C_{21}H_{23}N_3O$ (p-Rostoluidin), oxydirt werden kann. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoul zeigte, dafs die Substanz aus drei Molekeln p-Toluidin entstanden ist. Da die Analysen der genannten Forscher mit der empirischen Formel C_7H_7N übereinstimmen, so mufs die Molekularformel der Base $C_{21}H_{21}N_3$ sein. Dieselbe wird durch kalte alkoholische Salzsäure quantitativ gespalten nach der Gleichung: $C_{21}H_{21}N_3 + H_2O = C_{14}H_{14}N_2O + C_7H_7NH_2$. Das Spaltungsproduct $C_{14}H_{14}N_2O$ wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Eliminirung einer zweiten Molekel p-Toluidin weiter zersetzt. Dadurch ist das Vorhandensein von zwei Tolylimidgruppen, NC_7H_7, in der Barsilowsky'schen Base sehr wahrscheinlich gemacht. Die Annahme wird noch weiter bestätigt durch die Reduction mit Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt in der Kälte, wobei 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden und eine Leukoverbindung der Formel $C_{21}H_{23}N_3$ entsteht, welche leicht in die ursprüngliche Base von Barsilowsky zurückverwandelt werden kann, jedoch von dieser merklich durch ihre Beständigkeit gegen Säuren abweicht. Sie giebt die Carbylaminreaction, wodurch die Abwesenheit einer nicht substituirten Amidogruppe bewiesen wird. Mit o-Diketonen bildet sie gefärbte Condensationsproducte der Azoniumclasse. Diese Reactionen zeigen die Anwesenheit einer substituirten und einer nicht substituirten Amidogruppe in Orthostellung zu einander an, und wenn man diese Thatsachen im Zusammenhang mit der Existenz zweier p-Tolylimidgruppen in der ursprünglichen Barsilowsky'schen Base betrachtet, so geht daraus hervor, dafs die Leukobase ein Di-p-tolyltriamidotoluol darstellt und durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden mufs:

$$C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NHC_7H_7)_2 [1:4:3:5], [1:4:3:6], [1:4:2:3].$$

---

[1]) Ann. Chem. **207**, 102, 118. — [2]) Chem. Soc. J. **35**, 728; **37**, 546. — [3]) JB. f. 1884, S. 698 ff.

Da die Leukoverbindung Neigung zeigt, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen, welche Eigenschaft für ein m-Diamin mit freier Parastellung bezeichnend ist, so sind wir auf die zweite Formel beschränkt, welche die Substanz als ein Amidoderivat des Di-p-tolyl-p-tolylendiamins erscheinen läfst. Mit der Leukobase wurde das Di-p-tolyl-p-tolylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)_2[1:2:5]$, welches durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit p-Toluidin und Chlorzink erhalten wurde, verglichen und dabei zeigte sich, dafs beide Substanzen auffallende Aehnlichkeit im Aussehen und in ihren Eigenschaften zeigten. Das Di-p-tolyl-p-tolylendiamin wurde durch Oxydation in Toluchinon-di-p-tolylimid, $C_6H_3(CH_3)(:NC_7H_7)_2[1:2:5]$, verwandelt, welches in Aussehen und allen Reactionen grofse Aehnlichkeit mit der Barsilowsky'schen Base zeigte. Demnach ist die letztere ein Amidotoluchinon-di-p-tolylimid und hat die Formel:

NH_2

$C_7H_7N:$ [Ring] $:NC_7N_7$

CH_3

In Uebereinstimmung mit dieser Schlufsfolgerung wurde die Synthese der Barsilowsky'schen Base durch Oxydation eines Gemisches von o-Amido-m-p-di-tolylamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)(NH_2)[1:3:4]$, mit p-Toluidin in essigsaurer Lösung ausgeführt, während ihr niedrigeres Homologes aus o-Amido-m-p-ditolylamin und Anilin erhalten wurde. Aus dem experimentellen Theile dieser mustergültigen Abhandlung sei Folgendes erwähnt. Eine Lösung von Kaliumbichromat (360 g) wurde zu einer Lösung von p-Toluidin (212 g) und Schwefelsäure (400 g) in Wasser (40 Liter), das auf 5° abgekühlt war, zugesetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde der dunkle Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und in kalter Essigsäure gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fallen Nebenproducte aus und aus dem Filtrat wird die Barsilowsky'sche Base durch Soda abgeschieden. Aus Xylol scheidet sich die Base in grofsen, dunkelrothen Platten ab, welche bei 227° (uncorr.) schmelzen. Die Base bildet rothbraune Salze, welche sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von p-Toluidin leicht zersetzen. Sie löst sich in Eisessig mit tief carmoisinrother, in concentrirter Schwefelsäure mit insensiver grünlichblauer Farbe auf, welche beim Erhitzen in Bordeauxroth umschlägt. Die Barsilowsky'sche Verbindung wird durch Säuren unter Bildung von p-Toluidin zersetzt. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure verläuft die Zer-

setzung sehr gleichmäfsig bei etwa 25°. Die Farbe der Lösung geht von Braunroth in Röthlichpurpurn über und ein herausgenommener Tropfen löst sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe. Die neue Base, das *Amidotoluchinon-mono-p-tolylimid*, bildet aus verdünntem Alkohol kleine, röthlichbraune Krystalle, welche bei 143 bis 145° (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich in Alkohol und anderen Mitteln mit Orangefarbe und bildet röthlich purpurfarbige Salze, welche bei langem Kochen mit Säuren unter weiterer Abspaltung von p-Toluidin zersetzt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violettrother Farbe, welche rasch in Hellbraun umschlägt. Da das niedere Homologe von Barsilowsky's Base:

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)\Big\langle\begin{matrix}\overset{3}{N}.C_7H_7\\ 6\\ N.C_6H_5\end{matrix},$$

bei derselben Behandlung p-Toluidin und nicht Anilin abspaltet, so folgt daraus, dafs die eliminirte Gruppe diejenige ist, welche sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet. Die Formel des Spaltungsproductes mufs daher die folgende sein:

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)\Big\langle\begin{matrix}\overset{3}{O}\\ 6\\ N.C_7H_7\end{matrix}.$$

Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem „p-Rostoluidin" von Klinger und Pitschke, welches sich bei der Oxydation des „p-Leukotoluidins" bildet. Wird die pulverisirte Barsilowsky'sche Base in kaltem Eisessig gelöst und Zinkstaub zugesetzt, bis die Lösung entfärbt ist, so scheidet sich auf portionenweisen Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung die Leukoverbindung in farblosen, glänzenden Platten vom Schmelzp. 165 bis 166° ab. Durch Bestimmung der Wasserstoffmenge, welche zur Reduction erforderlich ist, wurde festgestellt, dafs die Reduction im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)\Big\langle\begin{matrix}\overset{3}{N}.C_7H_7\\ 6\\ N.C_7H_7\end{matrix} + H_2 = C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)\Big\langle\begin{matrix}\overset{3}{N}HC_7H_7\\ 6\\ NHC_7H_7\end{matrix}.$$

Diese Leukoverbindung, das *Di-p-tolyltriamidotoluol*, ist eine sehr schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Sie läfst sich nicht weiter reduciren und wird durch Oxydationsmittel, ja schon beim Durchleiten eines Luftstromes durch ihre heifse alkoholische Lösung leicht zu der Barsilowsky'schen Ver-

bindung zurückoxydirt. Die Leukoverbindung bildet mit o-Diketonen, wie Dioxyweinsäure und Benzil, gefärbte Condensationsproducte. Beim Vermischen kalter essigsaurer Lösungen der Leukobase und Benzil entsteht eine rothe Färbung. Das Reactionsproduct ist eine gelbe, amorphe Base, die bläulichrothe, wenig lösliche Salze bildet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung der Salze schlägt die Farbe von Roth in Blau und schliefslich in Grün um. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper zu einer grauen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Wasser grün wird und endlich bei weiterem Zusatz einen rothen Niederschlag fallen läfst. Die Substanz zeigt die charakteristischen Merkmale eines *Azoniumfarbstoffs* und besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{6}{N}H \cdot C_7H_7)\left\langle\begin{array}{l}\overset{4}{N} \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \cdot \quad\;\; \cdot\cdot \\ \underset{8}{N} \cdot C \cdot C_6H_5 . \\ \;\diagup\;\diagdown \\ HO \quad C_7H_7\end{array}\right.$$

Wird die Leukobase (5 g) mit wasserfreier Ameisensäure (20 g) ungefähr 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Product in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, so bildet sich ein heller, klebriger Niederschlag, welcher einige Zeit mit Alkohol und Salzsäure gekocht wird, um etwa vorhandene Formylverbindung in das Anhydroproduct zu verwandeln. Die Substanz wird nunmehr wiederum mit Ammoniak gefällt, in Alkohol gelöst und in Gestalt ihres wenig löslichen, krystallinischen Nitrats abgeschieden. Die reine Base bildet ein weifses, amorphes Pulver, welches bei 65 bis 70° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und zu einer klaren, glasigen Masse erstarrt. Durch Hinzufügung eines Krystalles der homologen Aethylenverbindung (s. u.) zu der Lösung der Base in Petroleumäther schieden sich klare, farblose, prismatische Krystalle aus, die bei 119 bis 120° schmolzen, glasig erstarrten und nun wieder den Schmelzp. 65 bis 70° zeigten. Die Base existirt demnach in zwei allotropen Formeln mit weit von einander differirendem Schmelzpunkte. Die Substanz ist *Methenyl-di-p-tolyltriamidotoluol*,

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{6}{N}H\,C_7H_7)\left\langle\begin{array}{l}\overset{4}{N} \cdot CH \\ \overset{8}{N} \diagup \\ \quad\diagdown C_7H_7\end{array}\right. .$$

Sie ist eine stärkere Base als die Leukoverbindung und bildet schwer lösliche, krystallinische Salze. Das *Aethenyl-di-p-tolyltri-*

amidotoluol, durch Erhitzen der Leukobase mit Eisessig dargestellt und in gleicher Weise wie die Methenylbase gereinigt, krystallisirt aus Petroläther in kleinen, farblosen Prismen, die bei 162 bis 163° schmelzen. Die Synthese der Barsilowsky'schen Base wurde durch Zusammenoxydiren von o-Amido-m-p-ditolylamin mit p-Toluidin nach folgender Gleichung bewerkstelligt:

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)(N\overset{3}{H}C_7H_7) + C_7H_7NH_2 + O_2$$
$$= C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)(:\overset{3}{N}\overset{6}{C_7}H_7)_2 + 2H_2O.$$

Das o-Amidoditolylamin wurde durch die „Semibenzidinumlagerung" aus p-Hydrazotoluol[1]) bereitet. Die beiden Ingredientien wurden in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt. Wird bei dieser Reaction das p-Toluidin durch Anilin ersetzt, so erhält man das *niedere Homologe* von Barsilowsky's Base. Dieses bildet aus Xylol dunkelrothe Platten, schmilzt bei 204° und zeigt sonst genau dasselbe Verhalten, wie die Barsilowsky'sche Base. Gleich dieser wird es durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt unter Abscheidung von p-Toluidin. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird die Base in eine Leukoverbindung verwandelt, die in kleinen, farblosen Platten vom Schmelzp. 130° krystallisirt. Eine Mischung von Hydrotoluchinon (40 g) mit p-Toluidin (160 g) und 80 g Chlorzink wurde vier oder fünf Stunden lang im Maximum bis 280° erhitzt. Das Product bildet aus Eisessig farblose, glänzende Platten vom Schmelzp. 112 bis 113°. Es ist das *Di-p-tolyltolylendiamin*,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(NH\overset{2}{C_7}H_7)(NH\overset{5}{C_7}H_7),$$

welches in allen seinen Eigenschaften grofse Analogie mit der Leukoverbindung der Base von Barsilowsky zeigt. Diese Verbindung oxydirt sich äufserst leicht. Die Oxydation des Diamins wird am besten in alkoholischer Lösung durch Zugabe einer starken, wässerigen Lösung von ammoniakalischem Kupfernitrat ausgeführt. Es bildet sich das *Toluchinon-di-p-tolylimid*,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(:NH\overset{2}{C_7}H_7)(:NH\overset{5}{C_7}H_7),$$

welches aus Alkohol in orangerothen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146° krystallisirt. Im Aussehen und allen ihren Eigenschaften zeigt diese Substanz eine deutlich hervortretende Aehnlichkeit mit Barsilowsky's Base in Uebereinstimmung mit

[1]) Tauber, Ber. 25, 1019.

der Anschauung, dafs die letztere Verbindung ihr Amidoderivat ist. *Hr.*

R. Meldola. The Action of Nitrous Acid on 1-α-amido-2-β-naphtol: a correction[1]). — Der Verfasser hat das bei der Reaction entstehende gelbe, krystallinische Product früher (JB. f. 1889, S. 1124) für Nitroso-β-naphtol gehalten. Inzwischen haben Grandmougin und Michel (Ber. 25, 972) erkannt, dafs der Körper *β-Naphtochinon* sei. Verfasser bestätigt dies Ergebnifs. *Bru.*

C. Graebe und E. Gfeller[2]) haben ihre Untersuchungen[3]) über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens fortgesetzt und im Folgenden ausführlicher über das Acenaphtenchinon, das Acenaphtenon, die Naphtaldehydsäure und das Biacenaphtylidendion berichtet. Das zuerst, aber nicht im reinen Zustande, von Graebe und Veillon[4]) erhaltene *Acenaphtenchinon*, $C_{10}H_6(-CO, -CO)$, wird am besten in der Weise gewonnen, dafs man Acenaphten (10 g) mit Eisessig (70 ccm) in einer Schale von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Inhalt auf 95 bis 100° erwärmt, nach Entfernung der Wärmequelle fein gepulvertes Natriumdichromat (40 bis 45 g) zufügt, nach beendeter Oxydation noch 200 bis 250 ccm heifses Wasser zusetzt und filtrirt. Der ausgewaschene, roth gefärbte Krystallkuchen wird mit 10proc. Natriumcarbonatlösung (60 bis 75 ccm) eine halbe bis eine Stunde erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen, aus welcher Lösung dann Naphtalsäure durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird mit concentrirter Natriumdisulfitlösung von 40 Proc. Natriumdisulfitgehalt (40 ccm) kurze Zeit zum schwachen Sieden erhitzt, dann etwa 75 ccm Wasser hinzugefügt, noch einige Zeit bis zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Disulfitverbindung des Acenaphtenchinons aus, welche durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt wird. Das so erhaltene *Acenaphtenchinon* krystallisirt und sublimirt in Nadeln von rein gelber Farbe, es löst sich leicht in heifsem Eisessig, Benzol und Toluol, sehr wenig in Alkohol und schmilzt bei 261° (corr.). Von den Lösungen der kohlensauren Alkalien wird es, auch beim Erwärmen nicht, von verdünnten Alkalien nur schwierig angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird es in Naphtalaldehydsäure übergeführt. Die schon oben erwähnte *Natriumdisulfitverbindung des Acenaphtenchinons* hat die Formel $C_{12}H_6O_2$

[1]) Chem. News 67, 36. — [2]) Ann. Chem. 276, 1. — [3]) JB. f. 1892, S. 1013 ff.; Ber. 25, 653. — [4]) JB. f. 1887, S. 736 ff.

$.SO_3NaH.2H_2O$. Unter denselben Bedingungen, unter welchen Phenanthrenchinon die Laubenheimer'sche Reaction liefert, giebt auch Acenaphtenchinon charakteristische Färbungen. Durch Ammoniak wird das Acenaphtenchinon in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen desselben mit einer concentrirten, wässerigen Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf 100° bildet sich ein rother, in Alkohol fast nicht, in Eisessig sehr wenig, in Chloroform leichter löslicher *Körper* von der Formel $C_{24}H_{12}N_2O$, welcher bei 300° noch nicht schmilzt. Beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit etwas mehr wie 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung bildet sich ein *Dioxim*, $C_{10}H_6$ (–C=NOH, –C=NOH), in farblosen, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen, unter Zersetzung bei 222° schmelzenden Kryställchen. Das beim Erhitzen gleicher Moleküle Acenaphtenchinon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entstehende *Hydrazon*, $C_{10}H_6$(–CO, –C=N–NHC$_6$H$_5$), krystallisirt in orange gefärbten, bei 179° schmelzenden Nädelchen. Ein dunkelgelbe, bei 219° schmelzende Nädelchen bildendes *Dihydrazon*, $C_{10}H_6$ (–C=N–NHC$_6$H$_5$, –C=N–NHC$_6$H$_5$), erhält man bei halbstündigem Erhitzen von Acenaphtenchinon mit Phenylhydrazin im Ueberschufs auf 130 bis 140°. In gleicher Weise wie Phenanthrenchinon liefert auch Acenaphtenchinon mit o-Diaminen und mit Acetessigester Condensationsproducte. Durch Oxydation geht das Acenaphtenchinon quantitativ in Naphtalsäure oder deren Anhydrid über. Bei der Reduction desselben mit schwefliger Säure oder besser noch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Biacenaphtylidendion. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure bildeten sich verschiedene Producte, aus welchen Acenaphtenon und Acenaphtylen isolirt werden konnten. Zur Darstellung des *Acenaphtenons*, $C_{10}H_6$(–CH$_2$, –CO), wird Acenaphtenchinon mit Zinkstaub in kalter Eisessiglösung reducirt. Es bildet farblose, bei 121° schmelzende Blättchen. Beim Kochen mit Natronlauge geht es in Naphtalsäure über. Beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung erhält man ein *Dioxim*, $C_{10}H_6$(–CH$_2$, –C=NOH), in farblosen, bei 175° schmelzenden Blättchen. Die *Naphtalaldehydsäure (Oxynaphtalid)*, $C_{10}H_6$(-COH, -COOH) oder $C_{10}H_6$[-CO-O, -CH(OH)], wurde durch Erhitzen von Acenaphtenchinon (10 g) mit Kalilauge

von 30 bis 33 Proc. Aetzkaligehalt (60 ccm) bis auf 140 bis 150° dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen, bei 167 bis 168° schmelzenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser etwas, in Alkohol leicht löslichen Blättchen. Die bei 168° geschmolzene Säure wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male erst bei 290 bis 295°. Schon unterhalb des Schmelzpunktes fängt die Naphtalaldehydsäure an, sich zu zersetzen und geht unter Wasserverlust in eine *Verbindung* $C_{24}H_{14}O_5$ über, welche später beschrieben werden soll. Das *Calciumsalz der Naphtalaldehydsäure*, $(C_{12}H_7O_3)_2Ca$, ist in Wasser leicht löslich. Mit schwefligsaurem Rosanilin liefern weder die freie Naphtalaldehydsäure, noch ihre Salze eine Färbung. In alkalischer Lösung wird die Naphtalaldehydsäure schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat zu Naphtalsäure oxydirt. Durch concentrirte Salpetersäure und ebenso durch Kaliumbichromat und Eisessig oder verdünnte Schwefelsäure wird sie in Naphtalsäureanhydrid, durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° wird sie in eine bei 140° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_{10}H_6[-OCO-O, -CHO(CH_3CO)]$, übergeführt. Beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bildet sich ein *Hydrazon*, $C_{24}H_{20}ON_4$, in farblosen, bei 213° schmelzenden Nädelchen. Versetzt man die Naphtaldehydsäure in alkoholischer Lösung mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Natriumcarbonat (1/2 Mol.), so scheidet sich das *Oxim* in Form eines flockigen, schwach gelblich gefärbten Niederschlages aus. Dasselbe geht leicht, durch Wasserabspaltung, in eine stabilere, mit dem Naphtalimid isomere, bei 257° schmelzende, aus Eisessig in feinen, weifsen Nädelchen krystallisirende, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche *Verbindung* $C_{12}H_7O_2N$ über. Läfst man dagegen 2 Mol. Hydroxylamin auf Naphtaldehydsäure in alkoholischer Lösung unter Erwärmen einwirken, so scheidet sich ein in weifsen Nädelchen krystallisirender *Körper* von der Formel $C_{12}H_{10}O_3N_2$ aus, welcher unter kleinen Verpuffungen bei 214° schmilzt. Das auch bei der unvollständigen Oxydation des Acenaphtens mittelst Kaliumdichromat und Eisessig sich bildende *Biacenaphtylidendion (Biacenaphtylidendiketon)*, $C_{10}H_6(-CO, -C=C-, CO-)C_{10}H_6$, wird am besten durch vierstündiges Erhitzen von Acenaphtenchinon (3 g) mit verdünnter, 17- bis 18 proc. Jodwasserstoffsäure (20 bis 25 ccm) und rothem Phosphor (0,3 g) im geschlossenen Rohre auf 115 bis 125° erhalten. Es krystallisirt und sublimirt in orangerothen, bei 295°

(corr.) schmelzenden Nadeln und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, am besten in Chloroform, sehr wenig in Benzol und noch weniger in Eisessig. Alkalien greifen es beim Kochen nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in eine rothe übergeht. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Eisessig wird es vollständig in Naphtalsäureanhydrid verwandelt und ebenso beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Brom bildet leicht ein Additionsproduct, Phenylhydrazin ein Hydrazon. Das beim Behandeln von Biacenaphtylidendion in Chloroformlösung mit Brom entstehende *Dibromür*, $C_{24}H_{12}O_2Br_2$, krystallisirt aus Chloroform und Ligroin in schwach gelblich gefärbten, bei 237° schmelzenden, in Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin wenig, in Alkohol nicht löslichen Blättchen. Das beim halbstündigen Erwärmen des Biacenaphtylidendions mit Phenylhydrazin im Ueberschufs auf 120 bis 130° gewonnene *Hydrazon*, $C_{30}H_{18}N_2O$, bildet ein braunrothes, krystallinisches, bei 105 bis 110° schmelzendes Pulver. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon[1]). D. R.-P. Nr. 68474. — Die Reinigung wird vermittelst flüssiger schwefliger Säure vorgenommen, in welcher sich *Anthracen* und *Anthrachinon* fast gar nicht, die Verunreinigungen dagegen leicht auflösen. Zur Durchführung des Verfahrens sind eigens construirte Apparate nothwendig. *Sd.*

C. Rabaut. Sur les formamides de l'alizarine[2]). — Erhitzt man β-Amidoalizarin (1 Thl.) mit 70 proc. Ameisensäure (10 Thle.) sieben bis acht Stunden, so gelangt man zum *Dioxy-(1,2)-anthrachinonformamid (3)*. Es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Paste ist gelb. Mit Schwefelsäure auf 150° erhitzt oder mit Alkalien gekocht, regenerirt es das Ausgangsproduct; Erhitzen mit Glycerin (5 Thle.) und Schwefelsäure (10 Thle.) führt zum Alizarinblau. Das Formamid ist wenig löslich in Wasser. Mit Aluminiumbeize färbt es orange, mit Eisen oder Chrom braun, durch Kalkzusatz werden die Farbentöne in rothbraun bis schwarz verändert. Das isomere α-Derivat ist in chemischer Hinsicht dem β-Körper sehr ähnlich. Die Färbungen sind ähnlich denjenigen des Alizarins. *Ldt.*

M. Georgescu[3]) stellte einige Schwefligsäureäther der aro-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 306. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 131—133. — [3]) Chem. Centr. 64, I, 302.

matischen Reihe dar. Im Anschlufs an die früher von ihm [1]) mitgetheilte Darstellung aromatischer Schwefligsäureäther durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenole in alkalischer Lösung erhielt er jetzt durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Alizarin, Anthrapurpurin und Galleïn den *Schwefligsäurephenylalizarinäther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_2(-OSO_2C_6H_5, -OSO_2C_6H_5)$, vom Schmelzp. 182 bis 184°, den *Schwefligsäurephenylanthrapurpurinäther*, $C_6H_5SO_2OC_6H_3(-CO-, -CO-)C_6H_2(-OC_6H_5, -OC_6H_5)$, vom Schmelzp. 182 bis 186°, den *Dischwefligsäurediphenylgalleïnäther*, $C_6H_4[-COC_6H_2(OH)-OOSO_2C_6H_5, -COC_6H_2(OH)-OSO_2C_6H_5]$, welcher sich bei 100 bis 120° zu zersetzen scheint, und endlich den bei 187 bis 188° schmelzenden *Tetraschwefligsäuretetraphenylgalleïnäther*, $C_6H_4[-COC_6H_2-O=(OSO_2C_6H_5)_2, -COC_6H_2=(OSO_2C_6H_5)_2]$. *Wt.*

Compagnie parisienne des couleurs. Franz. Pat. Nr. 923738 [2]). — Ein Homologes des Alizarinbordeaux erhält man, wenn man Phtalsäureanhydrid mit Toluol condensirt, dann in Methylanthrachinon überführt, sulfonirt und zu Methylalizarin verschmilzt. Dieses wird schliefslich mit rauchender Schwefelsäure in *Methylalizarinbordeaux* übergeführt. Durch Braunstein und Schwefelsäure gelangt man dann noch zum *Methylcyanin*. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung eines blauen Farbstoffs durch Condensation von β-Amidoalizarin mit Formaldehyd [3]). D. R.-P. Nr. 68649. — Formaldehyd condensirt sich ebenso wie Acroleïn oder Acetaldehyd mit β-Amidoalizarin in alkoholischer Lösung mittelst Schwefel-, Salz- oder Oxalsäure zu einem blauen Farbstoff. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung von Alizarinchinolin [4]). D. R.-P. Nr. 67470. — Zu diesem Zwecke löst man α-Amidoalizarin in concentrirter Schwefelsäure, fügt Glycerin und Nitrobenzol oder α-Nitroalizarin hinzu und erhitzt zwei Stunden auf 100 bis 120°, giefst dann in Wasser, kocht, filtrirt und wäscht den unlöslichen Farbstoff mit verdünnter, heifser Natronlauge. Er färbt auf Chrombeizen grün und ist in seiner Bisulfitverbindung auch zum Druck geeignet. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung der α-Chinolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins [5]). D. R.-P. Nr. 70665. — Die Darstellung

[1]) Chem. Centr. **62**, I, 541. — [2]) Monit. scientif. [4] **7**, II, 120. — [3]) Ber. **26**, Ref. 636. — [4]) Daselbst, Ref. 464. — [5]) Daselbst Ref. 985.

geschieht nach dem Verfahren des vorhergehenden Patents. Die Chinolinverbindungen bilden schwer oder unlösliche Alkalisalze von dunkelgrüner bis schwarzer Farbe. Stark saure Lösungen sind roth; durch Wasser werden sie zersetzt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung hydroxylreicher Farbstoffe der Alizarinreihe [1]). D. R.-P. Nr. 65182 und 65375. — Wie Alizarin (D. R.-P. Nr. 64418), so liefert auch Anthrachinon selbst durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid einen Farbstoff der Alizarinbordeauxgruppe, der mit dem anderen identisch ist und sich auch aus dem entstehenden Zwischenproduct, dem Schwefelsäureäther, durch Kochen mit verdünnten Säuren bildet. Der Farbstoff ist identisch mit dem *Hexaoxyanthrachinon* des Hauptpatentes. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung eines *Schwefelsäureäthers* des *Hexaoxyanthrachinons* [2]). D. R.-P. Nr. 65453. — An Stelle des Anthrachinons kann man das Reactionsgemisch von s-Dioxybenzoësäure und concentrirter Schwefelsäure oder das durch Eintragen von Dioxybenzoësäure in rauchende Salpetersäure entstehende Anthrachinon in Anwendung bringen und, wie in den vorigen Patenten, weiter behandeln. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux [3]). D. R.-P. Nr. 66153. — Alizarinbordeaux liefert durch Oxydation mit Schwefelsäure und wenig Braunstein bei 25° hauptsächlich *Alizarinpentacyanin*, das durch stärkere Oxydation in zwei isomere Hexaoxyanthrachinone übergeht, das Alizarinhexacyanin und das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418. Mittelst ihrer Acetylverbindungen, von denen die erstere in Aceton leicht, die andere fast unlöslich ist, lassen sie sich trennen. Als faſsbare Zwischenproducte der Oxydation entstehen die Anthradichinone, welche als wahre Chinone mit schwefliger Säure sich zu den entsprechenden Hydrochinonen, den *Cyaninen*, reduciren lassen. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe [4]). D. R.-P. Nr. 68775. — An Stelle von Alizarinbordeaux ist hier Dichlor- resp. Dibromanthracen vom Schmelzp. 209 und 211° angewandt. Das Verfahren ist dasjenige des Patentes Nr. 64418, die Producte ähnliche. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Dar-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 117. — [2]) Daselbst, Ref. 118. — [3]) Daselbst, Ref. 260. — [4]) Daselbst, Ref. 637.

stellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen[1]). Zusätze zu Patent Nr. 62018; D. R.-P. Nr. 68113, 68114, 68123. — Die durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Anthradichinone entstehen auch durch Einblasen eines Luftstromes in die alkalische Lösung der Cyanine etc. und lassen sich durch Reduction mit schwefliger Säure oder durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die Ausgangsproducte zurückverwandeln. Oxychrysazin verhält sich bei gleicher Behandlung wie die im Patent Nr. 66153 aufgeführten Körper genau wie diese. Anthrachryson läfst sich zu gleichen Farbstoffen der Alizarinreihe oxydiren, die durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren das Ausgangsproduct wieder herstellen. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der Alizarincyanine[2]). D. R.-P. Nr. 69842, 69933, 69934. — Die Oxydationsreactionen des Patentes Nr. 62018 werden auch auf einige Anthrachinonderivate angewandt; so verhalten sich in gleicher Weise *β*-Nitroflavo- und Anthrapurpurin. Ferner ist gefunden, dafs die Reactionen viel glatter verlaufen, wenn die Körper in Form ihrer Arsensäureester verwandt werden, die man leicht durch Eintragen von Arsensäure in die schwefelsaure Lösung erhält. Die Sulfosäure des Endproductes erhält man auch, wenn man gleich die Ausgangskörper sulfurirt und dann erst oxydirt. Durch Erhitzen auf 100 bis 120° erhält man aus den Sulfosäuren die Cyanine zurück. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefeläthern derselben[3]). D. R.-P. Nr. 67061, 67063, 69013. — Nach der im Hauptpatent Nr. 60855 aufgestellten Regel lassen sich alle Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung haben, mit Schwefelsäureanhydrid zu Farbstoffen der Alizarinbordeauxreihe oxydiren. Flavo- und Anthrapurpurin, Anthrarufin, Erythrooxyanthrachinon, Oxychrysazin folgen dieser Regel ebenfalls und bilden mehr oder weniger blaustichige Farbstoffe. Desgleichen läfst sich auch das aus Dioxybenzoësäure und Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon ähnlich verarbeiten. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe[4]). D. R.-P.

[1]) Ber. 26, Ref. 564, 568. — [2]) Daselbst, Ref. 919—920. — [3]) Daselbst, Ref. 421, 422, 658. — [4]) Daselbst, Ref. 32.

Nr. 64876. — Das Patent ist eine Abänderung der Darstellung dieser Farbstoffe (D. R.-P. Nr. 61919 und 62019) dahin, dafs die aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden Farbstoffe in schwefelsaurer Lösung oxydirt werden, wodurch man einen in Ammoniak, Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure mit blauen Tönen löslichen Farbstoff erhält, der auf Beizen blau bis blaugrün färbt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Sulfosäuren der stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe des Patentes Nr. 62019[1]). D. R.-P. Nr. 65569. — Die Farbstoffe des Hauptpatentes werden mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid bei 90 bis 150° in Sulfosäuren übergeführt, welche werthvollere tinctorielle Eigenschaften haben als die nicht sulfurirten Körper. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung einer Sulfosäure der stickstoffhaltigen Farbstoffe aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther[2]). D. R.-P. Nr. 65650. — Die Sulfurirung der Farbstoffe des Patentes Nr. 61919 geschieht in ähnlicher Weise wie im vorigen Patente und hat ähnliche Effecte. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe[3]). D. R.-P. Nr. 68112. — Die durch Oxydation des Alizarinbordeaux nach Patent Nr. 66153 erhaltenen Anthradichinone führen, wenn sie mit der zehnfachen Menge 20proc. Ammoniak auf 50 bis 100° erhitzt werden, zu Farbstoffen, welche Chinonimide sind. Dieselben entstehen auch, wenn man die Cyanine bei Gegenwart von Ammoniak durch einen Luftstrom oxydirt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen[4]). D. R.-P. Nr. 70234. — Dieselben entstehen bei der Einwirkung oben genannter Körper in schwefelsaurer Lösung durch längeres Digeriren bei 25°; diese Operation kann man zweckmäfsig mit der Oxydation nach Patent Nr. 66153 vereinen. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe[5]). D. R.-P. Nr. 66917. — Ein weiterer blauer Farbstoff ist auch das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Hexaoxyanthrachinon. *Ldt.*

---

[1]) Ber. **26**, Ref. 166. — [2]) Daselbst, Ref. 166. — [3]) Daselbst, Ref. 564. — [4]) Daselbst, Ref. 954. — [5]) Daselbst, Ref. 419.

Compagnie parisienne des couleurs. Franz. Pat. Nr. 227002 und 227003 [1]). — Erhitzt man o-Dinitro- oder Mononitro- oder Amidonitroanthrachinon mit aromatischen Mono- oder Diaminen im Ueberschufs mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine Reihe von Producten, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit verschiedener Farbe lösen und beim mäfsigen Erwärmen mit Monohydrat, Erkaltenlassen, Versetzen mit Braunsteinpulver und vorsichtigem Erhitzen auf etwa 180° Farbstoffe bilden. Es sind meist blaue Farbstoffe, welche walkecht und von schöner Nuance sein sollen. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung von α-Nitroalizarin [2]). D. R.-P. Nr. 66811 und 70515. — Alizarin wird durch einstündiges Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180° benzoylirt und das Rohproduct in ein eisgekühltes Gemisch von 11 Thln. Salpetersäure von 43° Bé. und 16 Thln. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und dann auf Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene *Benzoyl-α-nitroalizarin* krystallisirt aus Eisessig in flachen, glänzenden Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind und durch Sodalösung oder concentrirte Schwefelsäure sofort verseift werden. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus. Auch Anthra- und Flavopurpurin liefern ähnliche Nitroproducte. Man nitrirt hier jedoch bei 30 bis 35°. *Ldt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon [3]). D. R.-P. Nr. 67012. — Man führt zunächst das Dinitroanthrachion mittelst 40proc. rauchender Säure bei 100 bis 130° in das wasserlösliche Sulfurirungsproduct über und erhitzt dann direct mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Wasserunlöslichkeit. Der Farbstoff krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die stickstoff- und schwefelfrei sind. Seine Alkohollösung ist roth mit gelber Fluorescenz, seine alkalische Lösung blau, seine schwefelsaure braun. Erhitzt man dagegen Dinitroanthrachinon mit 12proc. Anhydridsäure auf 160° und dann weiter mit concentrirter auf 130°, so entsteht ein grünstichiger Farbstoff, der Stickstoff und Schwefel enthält. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von wasserlöslichen Nitroxyanthrachinonfarbstoffen [4]). D. R.-P. Nr. 70782. — Die Polyoxyanthrachinone lassen sich durch Einwirkung von starker Salpetersäure leicht in wasserlösliche

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 212. — [2]) Ber. 26, Ref. 341 u. 983. — [3]) Daselbst, Ref. 492. — [4]) Daselbst, Ref. 986.

Farbstoffe überführen. Die Einwirkung geschieht entweder durch Mischen von sehr starker Salpetersäure mit den in indifferenter Lösung befindlichen Oxychinonen oder durch Behandeln der trockenen Substanzen mit Salpetersäuredämpfen. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung von gelben bis rothbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachrysen und von braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysendisulfosäure [1]). D. R.-P. Nr. 70803 und 70806. — Anthrachrysen liefert beim Behandeln mit 20proc. rauchender Säure bei 100° eine Disulfosäure, deren saures Natronsalz goldgelbe, grünlich schillernde Blättchen bildet. Sie kann als Farbstoff verwandt werden. Einen werthvollen wasserlöslichen braunen Farbstoff bildet die durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 90 bis 100° entstehende Dinitrodisulfosäure, die man als grüngelbes Pulver erhält, das in Alkohol und Wasser löslich ist und aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Beim Erhitzen auf 230° zersetzt sie sich heftig. *Ldt.*

Prudhomme. Emploi des quinone-oximes en couleurs-vapeur [2]). — Um Chinonoxime auch als Dampffarben benutzen zu können, druckt man dieselben mit Ferri- oder besser Ferrocyankalium auf. Beim Dämpfen erzeugen diese Gemenge eine dunkelgrüne, seifen- und lichtechte Färbung. In dem Niederschlage ist Eisen ebenso wenig mit den gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen, wie im Blutlaugensalz. *Ldt.*

Alfred Villain. Baumwollendruck durch photographische Fixirung [3]). — Verfasser schlägt die Anwendung der photographischen Fixirung für den Baumwollendruck vor. Man behandelt zu diesem Zwecke den Stoff mit einer Lösung von Kaliumbichromat (35 g), Ammoniak (15 g) und Ammoniummetavanadinat (3 g), trocknet und setzt ihn, bedeckt mit dem negativen Cliché, dem Sonnenlicht aus. Dann wäscht man das unfixirte Chrom gut aus und färbt mit Alizarinfarben aus. *Ldt.*

Campherarten.

Schimmel u. Co. Ueber einige neue Ester ätherischer Oele [4]). — Von genannter Firma ist ein Patent genommen worden auf die Darstellung von Estern, die als Hauptbestandtheile zahl-

[1]) Ber. 26, Ref. 987. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 823. — [3]) Bull. soc. ind. du Nord d. l. France 1893, S. 195; Chemikerzeit. 17, Rep. 290. — [4]) Pharm. Post 26, 183; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 985.

reicher ätherischer Oele deren Wohlgeruch bedingen und als Ester gewisser Alkohole von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ aufzufassen sind. Diese Ester lassen sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren, manche zersetzen sich auch beim Destilliren mit Wasserdampf, weshalb man zu ihrer Reinigung im Vacuum destilliren mufs. Es gehört hierzu: *Bornylacetat*, Schmelzp. 29°, Siedep. 98° bei 10 mm Druck. Spec. Gew. bei 16° = 0,991 (Geruch nach Tannennadeln). *Bornylformiat*, Siedep. 90° bei 10 mm Druck. Spec. Gew. bei 15° = 1,013 (Geruch nach Tannennadeln). *Geranylformiat*, Siedep. 104 bis 105° bei 10 mm Druck (eigenartiger Wohlgeruch). *Geranylacetat*, Siedep. 111 bis 115° bei 10 mm Druck (Geruch nach Lavendelöl). *Linalylformiat*, Siedep. 100 bis 103° bei 10 mm Druck (Geruch ähnlich wie Petitgrains- und Bergamottöl). *Linalylacetat*, Siedep. 108 bis 110° bei 10 mm Druck (Geruch nach Bergamottöl, als „*Bergamiol*“ in den Handel gebracht). Von medicinischem Interesse dürften die Ester des Menthols sein. *Ameisensäureester des Menthols*, Schmelzp. 9°, Siedep. 95° bei 10 mm Druck. *Menthylvalerianat*, Siedep. 125 bis 127° bei 10 mm Druck. Ein wesentlicher Bestandtheil des Baldrianöles ist das *Bornylvalerianat*, Siedep. 128 bis 130° bei 10 mm Druck. Spec. Gew. 0,956. *Tr.*

P. Monnet et Ph. Barbier. Sur une nouvelle source de Rhodinol[1]). — Das bisher nur im Rosenöl gefundene *Rhodinol* findet sich auch in beträchtlicher Menge in dem ätherischen Oel der in Algier und Südfrankreich cultivirten *Pelargonien*. *Ld.*

Ph. Barbier. Dérivés et constitution du rhodinol de l'essence de roses[2]). — Wird *Rhodinol* unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff behandelt, so entsteht ein flüssiges Chlorhydrat, das bei 147° unter dem Druck von 18 mm siedet und, mit essigsaurem Natrium und Essigsäure gekocht, Dipenten liefert. Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen führen für das Rhodinol zu der folgenden Constitutionsformel:

```
         C3H7
          |
CH—CH—CH2OH
||
CH—C=CH2
          |
         CH3
```

Wird Rhodinol mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt, so entsteht der Essigsäureester, welcher, mit Kali verseift, das ursprüngliche Rhodinol giebt. Demnach ist das Rhodinol des Rosenöls

[1]) Compt. rend. 117, 1092—1094. — [2]) Daselbst, S. 177—178.

die stabile Modification, der eine labile, noch nicht bekannte, entspricht, analog dem Likareol. *Ld.*

J. Minguin. Bromalbornylate[1]). — Wie mit Chloral[2]), so verbinden sich die Borneole[3]) auch mit Bromal zu Bornylaten der allgemeinen Formel $CBr_3.CH(OH).OC_{10}H_{17}$. Man erwärmt 10 g Borneol und 20 g Bromal einige Minuten auf dem Wasserbade, löst die erkaltete, fest gewordene Masse in Aether, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet sie und läfst den Aether verdunsten. Zur Untersuchung wurden benutzt: Rechts- und Linksborneol ($\overset{+}{\alpha}$, $\overset{-}{\alpha}$) mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \pm 37,1^0$; Linksisocamphol ($\overset{-}{\beta}$), Drehung $[\alpha]_D = - 32,4^0$; racemisches Borneol ($\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$) und die inactive Mischung ($\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$). Die beiden α-Bornylate krystallisiren gut aus Toluol, das racemische ($\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$) nur aus Petroleumäther. Die sonstigen Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in Toluol
Bornylat aus Rechtsborneol $\overset{+}{\alpha}$	105—109°	+ 52,4°
„ „ Linksborneol $\overset{-}{\alpha}$	105—109°	— 52,4°
„ „ racemischem Borneol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$.	79—82°	0
„ „ Linksisocamphol $\overset{-}{\beta}$	52—55°	— 53,6°
„ „ inactiver Mischung $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ . .	zähflüssig	— 3,4°

O. H.

F. W. Semmler. Ueber Citronellal (Citronellon)[4]). — Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurde das *Citronellaloxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, erhalten, aus dem durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das Nitril, $C_{10}H_{17}N$, resultirte, welches beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die *Citronellasäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, lieferte. Durch Oxydation dieser Säure mit Permanganat entsteht die *Dihydroxycitronellasäure*, $C_{10}H_{15}O_2(OH)_2$, welche bei der Oxydation mit Chromsäure *Citronellapimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, liefert, die mit keiner der bekannten Pimelinsäuren identisch ist. Aus diesen Resultaten ist zu schliefsen, dafs die bisher für den Citronellaaldehyd angenommene Formel zu verwerfen ist. *Ld.*

[1]) Compt. rend. 116, 889—891. — [2]) Haller, Compt. rend. 112, 143. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, S. 1469; f. 1889, S. 1619; f. 1890, S. 732; Ber. 24, Ref. 187. — [4]) Ber. 26, 2254—2258.

Ph. Barbier. Sur les isomères acycliques du borneol [1]. — Einige ätherische Oele bestehen gröfstentheils aus Alkoholen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$; hierher gehören: *Licareol*, *Coriandrol*, *Linalol*, *Geraniol*, *Rhodinol*. Das Licareol siedet bei 198 bis 199°, hat bei 0° das spec. Gew. 0,8819 und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -18° 21'$. Bei der Oxydation giebt es ein Aldehyd *Licareal*, $C_{10}H_{16}O$, und Licarsäure, $C_{10}H_{16}O_2$; Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_{18}Br_4O$, Chlorwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$, Natrium giebt unter Wasserstoffentwickelung das Natriumderivat, Jodmethyl die Verbindung $C_{10}H_{17}OCH_3$. Einwirkung von Essigsäureanhydrid erzeugt den Kohlenwasserstoff *Licaren*, $C_{16}H_{16}$, einen Essigsäureester und einen Aether von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{17})_2O$. Nach diesen Reactionen entspricht dem Licareol folgende Constitutionsformel:

```
          C3H7
           |
CH—C=CH2
||
CH—CH—CH2OH
           |
          CH3
```

Der Essigester des Licareols liefert beim Verseifen *Licarhodol*, ein Stereoisomeres des Licareols; es ist schwach rechtsdrehend und unterscheidet sich auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften vom Licareol. *Coriandrol* ist die rechtsdrehende Modification des Licareols; es geht bei der Oxydation in den Aldehyd *Coriandral*, $C_{10}H_{16}O$, über, dessen Derivate denen des Licareals gleichen. *Coriandrol* giebt mit Brom das Tetrabromid, $C_{10}H_{18}OBr_4$, mit Chlorwasserstoff ein Dichlorhydrat, das beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat Dipenten liefert. Coriandrol, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt Limonen, das mit dem aus Licareol übereinstimmt, und einen Essigester, der beim Verseifen linksdrehendes *Licarhodol* liefert. Die folgende, dem Licareol und Coriandrol zukommende Formel läfst zwei optisch und zwei geometrisch Isomere erwarten, welche durch das Linkslicareol, Rechtscoriandrol und die aus diesen darstellbaren entgegengesetzt drehenden Licarhodole gegeben sind:

```
H3C—CH—CH3
       |
 HC—C=CH2
 ||
 HC—C—CH2.OH
     / \
  H3C   H
```

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 802—811, 914—918, 998—1008.

Das *Rhodinol* aus Rosenöl dreht links und giebt bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid nur den Essigester, aus dem bei der Verseifung das ursprüngliche Linksrhodinol entsteht. Das *Linkslinalol* liefert einen Essigester, bei dessen Verseifung Rechtsrhodinol und racemisches Rhodinol entstehen. Die hierher gehörigen Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ gehören zwei Gruppen isomerer Körper an, denen die folgenden beiden Formeln zukommen:

```
CH3 CH3                                       CH3 CH3
  \ /                                           \ /
  CH          CH3                   CH3         CH
  |           |                     |           |
CH2=C—CH=CH—CH—CH2OH,        CH2=C—CH=CH—CH—CH2OH.
```

Jede dieser Gruppen kann sechs bestimmte Modificationen enthalten und zwar: rechts, links und racemisch unbeständige und drei solche beständige Modificationen. *Ld.*

Ph. Barbier. Sur le géraniol[1]). — Der Geraniol, aus dem Oel von Andropogon Schoenanthius gewonnen, war trotz öfterer Destillation immer noch linksdrehend. Er wurde daher bei 150° unter Druck in den Essigester übergeführt, eine farblose, wohlriechende Flüssigkeit, bei 129 bis 130° und 14,5 mm siedend. Der durch Verseifen wiedergewonnene Geraniol ist unverändert, siedet bei 126 bis 127° und 16 mm, seine Dichte bei 0° ist 0,9012 und sein Drehvermögen so gut wie verschwunden. Sein Dichlorhydrat siedet bei 142 bis 143° und 16 mm. Das Geranylchlorid Jacobsen's, $C_{10}H_{17}Cl$, konnte nicht erhalten werden. Das Dichlorhydrat liefert, mit Essigsäure und Kaliumacetat gekocht, das Dipenten. Barbier glaubt daher, dafs das von ihm gefundene Licarhodol nicht identisch mit Geraniol ist, und dafs daher Bouchardat nicht Geraniol, sondern Licarhodol in Händen hatte, vorausgesetzt, dafs Licareol und Linalol identisch sind. Linalol sei aber wahrscheinlich das unbeständige Stereoisomere des Geraniols, wie Licareol die labile Modification des Licarhodols sei. *Ldt.*

Ferd. Tiemann u. Fr. W. Semmler. Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)Reihe[2]). — In einer längeren Einleitung über den momentanen Stand der Untersuchungen der Bestandtheile der verschiedenen Essenzen, wie Bergamott-, Lavendel-, Nelken- etc. Oel, kommt Verfasser zu folgenden Schlufsfolgerungen. Als chemische Individuen sind folgende optisch active Alkohole zu betrachten: das rechtsdrehende *Coriandrol*, das linksdrehende

[1]) Compt. rend. 117, 120—122. — [2]) Ber. 26, 2708—2725.

Rhodinol und das schwach drehende *Linalool*. Das von Barbier[1]) aufgefundene Licarhodol ist nichts weiter als Geraniol. Optisch active Configurationen lassen sich aus der Geraniolformel

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH:CH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}:CH.CH_2OH, \end{array}$$

nicht ableiten. Die optisch activen Alkohole sind zugleich structurisomer, und das kann nur auf der Wanderung der Doppelbindungen beruhen, eine Eigenschaft, die auch anderswo, z. B. bei den ungesättigten Säuren, gefunden wurde. Die Thatsache jedenfalls, daſs alle optisch activen Alkohole bei vorsichtiger Oxydation Citral liefern, läſst eine ringförmige Gestaltung, wie sie Barbier annimmt, ausgeschlossen erscheinen. — Einige der hier beschriebenen Körper sind schon von Barbier kurz erwähnt[2]). Aus dem Citral wurde zuerst das *Citraloxim* dargestellt durch Eintragen von Hydroxylamin in die alkoholische Citrallösung. Es ist ein gelbes Oel, das bei 12 mm und 143 bis 145° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,9386 hat. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich in Wasser, Nitril und eine noch ununtersuchte Base. Das *Phenylhydrazon* des *Citrals* bildet ein rothes, sehr zerflieſsliches Oel. Das *Anilid*, aus Citral und Anilin im Oelbade bei 150°, ist ein gelbes, bei 20 mm und 200° siedendes Oel. Das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Citral war zu zersetzlich, um untersucht werden zu können. Das *Nitril* der *Geraniumsäure*,

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}:CH.CN,$$

durch Kochen von Citraloxim mit Acetanhydrid erhalten, ist eine farblose, in Alkohol, Aether, Chloroform lösliche Flüssigkeit, welche bei 10 mm und 110° siedet und die Dichte 0,8709 bei 20° hat. Durch Digeriren mit alkoholischem Hydroxylamin bildet es ein öliges Amidoxim. Die schon früher erhaltene Geraniumsäure wird jetzt besser erhalten durch Verseifen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge. Daneben entsteht ein indifferentes Oel. Sie bildet ein farbloses, in organischen Solventien lösliches Oel, das bei 13 mm und 153° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,964 besitzt. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch bei 0° wird Citral hauptsächlich in das Methyl-

[1]) Compt. rend. 116, 1200; Dieser JB., S. 1533. — [2]) Compt. rend. 116, 883; Dieser JB., S. 1532.



heptylenketon, $C_8H_{14}O$, das *Methylheptenon*, übergeführt. Die sauren, aber nicht definirbaren Producte lieferten bei der Destillation hauptsächlich ebenfalls dasselbe Methylheptenon, so dafs die Annahme berechtigt ist, dafs die sauren Bestandtheile hauptsächlich eine substituirte Glycerinsäure,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.\underset{\dot{C}H_3}{C}O \vdots H.CH.OH.CO_2H$$

enthalten, welche bei der Krystallisation zerfällt, wie es die punktirte Linie andeutet. Oxydirt man Geraniol mit Chromsäuregemisch bei etwas höherer Temperatur, so gelangt man zum Citral; etwa entstehende Geraniumsäure ist ihrer geringen Flüchtigkeit wegen nicht nachzuweisen, obwohl jedenfalls vorhanden. Oxydation des Geraniols bei niederer Temperatur führt zu den gleichen Ergebnissen, wie diejenige des Citrals. Das oben erwähnte, bei der Untersuchung des Nitrils erhaltene indifferente flüchtige Oel enthält neben Methylheptenon einen Alkohol von eigenthümlichem Geruch, der bei 175° siedet und das spec. Gew. 0,8545 bei 20° hat. Derselbe ist identisch mit dem von Wallach[1]) durch Reduction von Heptenon erhaltenen Alkohol und kann *Methylheptenol* genannt werden. Bei Zimmertemperatur wird er mit Chromsäuregemisch zum Methylheptenon oxydirt. Es ist eine Flüssigkeit, die nach Amylacetat riecht und bei 173 bis 174° siedet. Es liefert eine Bisulfitverbindung, die sich aber, ähnlich wie diejenige des Citrals, beim Erwärmen mit überschüssigem Bisulfit in ein in Wasser lösliches, nicht mehr durch Soda zerlegbares Product umwandelt. Dieses sich unter verschiedenen Bedingungen bildende Methylheptenon ist wohl das bemerkenswertheste Abbauproduct der Geranialreihe. Die ihm von den Verfassern gegebene Formel $(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H_2.\overset{4}{C}H:\overset{5}{C}H.\overset{6}{C}O.\overset{7}{C}H_3$ hat die Doppelbindung bei 4, Wallach möchte sie nach 3 legen, wodurch er das aus dem Heptenol sich bildende Oxyd besser erklären zu können glaubt. Das Keton geht durch Behandeln mit Brom und Natronlauge in der Kälte in ein weifses, krystallinisches Bromproduct der Formel $C_8H_{12}Br_3O.OH$ über vom Schmelzp. 98 bis 99°, das aber an der Luft sich wieder zersetzt. Der oben erwähnte, bei der Destillation der Geraniumsäure erhaltene Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}, das *Geraniolen*, ist ein wasserhelles Oel vom Siedep. 142 bis 143° und als Dimethyl-2.4-heptdien-1.3 zu bezeichnen. Es nimmt vier Bromatome auf. *Ldt.*

---

[1]) Ann. Chem. 275, 171.

Ferdinand Tiemann und F. W. Semmler. Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)Reihe[1]. — Gerade wie das aliphatische Pseudoionon im Stande ist, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren das ringförmig constituirte Ionon zu liefern, so geht auch eine Reihe von Substanzen, welche der Muttersubstanz des Ionons, dem Citral, nahe stehen, leicht in Cyklohexanderivate über. — Die *Geraniumsäure* (Dimethyl-2,6-Octadien-4,6-säure-8):

```
CH6—CH—CH2—CH=CH—C=CH—CO2H
    |                |
    CH3              CH3
```

geht beim Schütteln mit 70 proc. H_2SO_4 in eine feste Säure vom Schmelzp. 103,5° über, welche in Nadeln krystallisirt, unter 11 mm Druck bei 138° siedet und als *Isogeraniumsäure* bezeichnet wird. Sie besitzt die Formel einer Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylsäure-6:

```
        CH3 CH3
          \/
          C
    CH2/   \CH—CO2H
      |     |
    CH\\   /CH—CH3
         CH
```

kann als ungesättigter Körper ein Dibromid bilden (Schmelzp. 121°), sowie bei vorsichtiger Oxydation zwei Hydroxyle aufnehmen. Schmelzp. 195 bis 196°. — Das *Geraniumsäurenitril* liefert unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein cyklisches Isomeres, welches unter 11 mm Druck bei 87 bis 88° siedet, ein specifisches Gewicht von 0,9208 und einen Brechungsindex n_D von 1,4734 hat. Das *Isogeraniumsäurenitril* geht durch Verseifen in die oben beschriebene Isogeraniumsäure über. Das *Amidoxim* schmilzt bei 165°. — Das aliphatische *Geraniolen* (Dimethyl-2,6-heptdien-1,3) wird durch Erwärmen mit 60 proc. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in *Isogeraniolen* (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2):

```
        CH3 CH3
          \/
          C
    CH2/   \CH2
      |     |
    CH\    /CH—CH3
         CH
```

[1] Ber. 26, 2725.

umgewandelt, einen bei 138 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff (Volumgew. 0,7978 bei 22° und Brechungsindex n_D von 1,4434). — Die cyklischen Isomeren zeigen niedereren Siedepunkt, höheres Volumgewicht und etwas schwächere Lichtbrechung als ihre aliphatischen Isomeren. *Mg.*

Rudolph Hefelmann. Ueber den Aldehyd aus terpenfreiem Lemongrafsöl von Heinrich Hänsel[1]). — Aus 491 g terpenfreiem Lemongrafsöl erhielt Verfasser 180 g Aldehydbisulfitverbindung, die nach dem Zersetzen mit Natriumcarbonat neben braunem Aldehydharz 63 g farblosen Aldehyd gaben. Derselbe ist in allen Verhältnissen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, färbt sich an der Luft gelbgrün und siedet bei 224 bis 230° unter Zersetzung. F. W. Semmler (JB. f. 1891, S. 2238) giebt für Geranial den Siedepunkt 224 bis 228° an, für Citral 227 bis 228°. Geranial ist nach Semmler völlig identisch mit Citral. Nach Dodge enthält Lemongrafsöl, ebenso wie Melissenöl und Citronellaöl, Citronellon, $C_{10}H_{18}O$, das sich von Geraniol durch seine geringe Rechtsdrehung unterscheidet. Der Aldehyd aus Lemongrafsöl besafs alle physikalischen Eigenschaften des Geranials, war jedoch optisch activ und zeigte eine Rechtsdrehung von 0,17 absoluten Kreisgraden. Durch Oxydation des unter vermindertem Druck destillirten Aldehyds aus terpenfreiem Lemongrafsöl mittelst Silberoxydammoniak nach Semmler entstand ein äufserst voluminöses Silbersalz von der Zusammensetzung des geraniumsauren Silbers. Der Aldehyd ist also *Geranial*, durch eine geringe Menge rechtsdrehenden Oeles verunreinigt. *Bru.*

G. Bouchardat. Action de l'anhydride acétique sur le linalol; transformation en géraniol[2]). — Verfasser ist bei gleichen Versuchen, wie Barbier[3]), mit Licareol aus Lavendelöl, das er aber *Linalol* nennt, zu ähnlichen Resultaten wie dieser gelangt. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht langsam der Ester, der sich wieder zum Ausgangsproduct verseifen läfst. Geschieht jedoch die Einwirkung bei 100 bis 120°, so entsteht ein neuer Ester, der bei 25 mm zwischen 120 bis 125° siedet, bei gewöhnlichem Druck aber in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und ein höher siedendes Product, das noch nicht genauer untersucht werden konnte, zerfällt. Seine schwache Rechtsdrehung beruht auf Verunreinigung; das bei der Verseifung entstehende neutrale Oel vom Siedep. 226 bis 231° und der Dichte

[1]) Chem. Centr. 65, I, 45—46. — [2]) Compt. rend. 116, 1253—1255. — [3]) Daselbst, S. 1200; Dieser JB., S. 1533.



0,9061 bei 0° ist Geraniol. Mit Salzsäure bildet es ein Dichlorderivat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das sich beim Destilliren im Vacuum etwas zersetzt. Das von Barbier gefundene Licarhodol ist daher nichts anderes als Geraniol. *Ldt.*

Th. Barbier. Sur quelques dérivés du licaréol[1]). — Licareol nimmt in kalter essigsaurer Lösung 4 At. Brom auf, das resultirende *Tetrabromid* ist eine zähe Flüssigkeit, welche die Bromatome durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd leicht gegen Hydroxyle austauscht. Es sind demnach zwei Aethylenbindungen vorhanden. Oxydation des Licareols führt zu einem um zwei Wasserstoffe ärmeren Körper, dem *Licareal*, der eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 118 bis 120° bei 20 mm Druck und dem Siedep. 224 bis 226° bei gewöhnlichem Druck darstellt. Das Licareal liefert eine Bisulfitverbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt bei Behandlung mit Natriumhyposulfit und Jodkalium kein Jodoform. Es liefert ferner ein *Oxim*, das bei 15 mm und 150° siedet. Kocht man dasselbe andauernd mit Acetanhydrid, so gelangt man zum *Nitril*, einer aromatisch riechenden, farblosen Flüssigkeit, welche bei 15 mm und 137 bis 138° siedet. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieses zur Säure, der *Licarsäure*, verseift. Dieselbe ist eine ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Sie entsteht auch in geringerer Menge bei directer Oxydation des Licareols mit wässerigem Permanganat; mittelst Chromsäure entsteht dagegen Ameisensäure, Essigsäure und Spuren von Isobuttersäure. Licareol ist demnach ein primärer Alkohol, dessen Kohlenwasserstoff C_9H_{15} keine Ringbildung haben kann, weil sonst die beiden Aethylenbindungen unmöglich wären. *Ldt.*

Ph. Barbier. Sur la constitution du licaréol[2]). — Auf Grund der bisher aufgefundenen Eigenschaften des Licareols: Oxydation zu Licareal und Licarsäure, Bildung eines Tetrabromadditionsproductes, seine optische Activität, Uebergang in Licaren und von da in Carvoxim, stellt Verfasser folgende Constitutionsformel auf:

$$\text{I.}\quad CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle C_3H_7}{|}}{C}}{-}CH_2OH \quad \text{oder} \quad \text{II.}\quad CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle C_3H_7}{|}}{C}{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2OH,$$

da 1. eine primäre Alkoholgruppe, 2. zwei Aethylenbindungen, 3. ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und 4. die beiden Seiten-

[1]) Compt. rend. **116**, 883—884. — [2]) Daselbst, S. **1062—1064**.

ketten $-CH_3$ und $-C_3H_7$ vorhanden sein müssen. Er giebt der Formel II den Vorzug, weil er bei der Oxydation nicht, wie nach Formel I zu erwarten wäre, Valeriansäure, sondern nur Ameisensäure, Essigsäure und sehr wenig Isobuttersäure erhalten hat. *Ldt.*

Ph. Barbier. Sur le licarhodol dérivé du licaréol[1]). — Erhitzen von Licareol mit Acetanhydrid im Rohr bei 150° führt neben dem activen Licaren zu dem *Essigäther* $C_9H_{15}CH_2OC_2H_3O$, einer farblosen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit vom Siedep. 135° bei 21,5 mm. Seine Dichte bei 0° ist 0,9298. Er ist schwach linksdrehend. Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu einem neuen Alkohol, dem *Licarhodol*, welcher die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt und eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Rosengeruch ist und bei 122° und 19 mm siedet. Er dreht schwach nach links. Der Alkohol läſst sich zu einem Aldehyd oxydiren, welcher dieselben Eigenschaften wie Licareal besitzt. Mit Salzsäure liefert schlieſslich das Licarhodol das Chlorhydrat des Licarens. Licarhodol und Licareol sind demnach in chemischer Hinsicht identisch, so daſs also eine Stereoisomerie vorliegen muſs. Dies ist eine weitere Bestätigung der in der vorigen Arbeit entwickelten Formel des Licareols. Das Licareol ist als die fumaroide, das Licarhodol als die maleïnoide Form zu betrachten. *Ldt.*

Ph. Barbier. Sur le licaréol droit[2]). — Das *Coriandrol* ist, wie Verfasser gefunden, nur ein optisches Isomeres des Licareols. Die Corianderessenz liefert beim mehrmaligen Rectificiren einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, das Coriandrol oder Rechtslicareol und ein höher siedendes, noch nicht näher untersuchtes, sauerstoffhaltiges Product. Das Coriandrol stimmt nun mit dem Licareol vollständig überein im Siedep. 196 bis 198° resp. 198 bis 200°, Dichte bei 0° 0,8820 und 8819; bei gelinder Oxydation liefert er denselben Aldehyd, dieselbe Säure wie Licareol, desgleichen bei starker Oxydation die Terebinsäure. Ebenso verwandelt er sich wie dieser in ein Dichlorhydrat bei Einwirkung starker Salzsäure. Die von Groſser[3]) gefundenen Körper, die Dimethylbernsteinsäure bei der Oxydation, ein Monochlorderivat beim Behandeln mit Salzsäure konnten nicht erhalten werden. Endlich entsteht bei Behandlung mit Acetanhydrid der Kohlenwasserstoff Licaren einerseits und der Ester des Licarhodols andererseits. Nur sein Drehungsvermögen ist dem des Licareols entgegengesetzt, er dreht

[1]) Compt. rend. 116, 1200—1202. — [2]) Daselbst, S. 1459—1461. — [3]) Ber. 14, 2483.



nach rechts + 15° 1', Licareol — 18° 21'. Barbier nennt daher den Coriandrol *Rechtslicareol.* *Ldt.*

P. Cazeneuve. Constitution des Camphers[1]). — Verfasser unterzieht einige Campherformeln einer Kritik und schliefst sich mit Hinblick auf seine Versuche der von Haller gegebenen Formel

```
         CH3
          |
          CH
        /    \
   CH2        CH
    |          |
   CH          CH2
     \\      /
         C
         |
        C3H7
```

an, der er vor der Kekulé'schen Formel wegen der darin ausgedrückten geringeren Beständigkeit des an eine Methingruppe gebundenen Methyls den Vorzug giebt. Die Schwierigkeit der Annahme einer Aethylenbindung im Campher wird mit Hinweis auf die additionellen Verbindungen überbrückt. Im Allgemeinen hält Verfasser die Kekulé'sche Auffassung für richtig. Es würden nur Einzelheiten betreffs der relativen Quote der Ketogruppe und der Methyle zu den anderen Atomen vielleicht geändert werden. X.

A. Étard. Einwirkung von Chlorzink auf Chlorcampher. Beziehung zwischen Campher und Carvacrol[2]). — Der normale Monochlorcampher destillirt ohne bemerkbare Veränderung, es genügt aber eine sehr kleine Menge Chlorzink, um eine lebhafte Salzsäureentwickelung zu veranlassen. Läfst man eine Mischung, die 10 Proc. Chlorzink enthält, einige Minuten kochen, ohne zu destilliren, so entweicht die Salzsäure und die schliefslich destillirte Masse wird durch Schütteln mit Natronlauge vom Carvacrol befreit. Der alkalischen Flüssigkeit kann man mit Aether das Carvacrol entziehen. Es siedet bei 236°. Was von der Natronlauge nicht aufgenommen wird, destillirt man mit Wasserdampf; eine kleine Menge Kohlenwasserstoff geht hierbei über und es bleibt ein Rückstand von unverändertem Chlorcampher mit wenig Theer gemischt. Zieht man den nicht veränderten Chlorcampher von dem angewandten ab, so ergiebt sich an Carvacrol eine Ausbeute von 65 Proc. Unter Berücksichtigung der kürzlich vom Verfasser für den Campher vorgeschlagenen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 38—45. — [2]) Compt. rend. 116, 136—139.

Formel verläuft die Umwandlung des Chlorcamphers in Carvacrol gemäfs der Gleichung:

```
        C.CH3                      C.CH3
ClHC/ | \CH                   CH/ | \CH
    |  |  |>O   =  HCl  +       ||  |  |>O
HHC\ | /CH                    CH\ | /CH
        C.C3H7                     C.C3H7
  Chlorcampher                 Carvacrol
```

Gleichzeitig mit der Bildung des Carvacrols verläuft eine secundäre Reaction. Ein Theil des Chlorcamphers verwandelt sich in Kohlenoxyd und in einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}. Gereinigt wird dieser Kohlenwasserstoff durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Er siedet bei 137°; spec. Gew. 0,795 bei 15°. Brechungsindex $n_D = 1,434$; $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{M}{d} = 40,58$ (berechnet 39,32). Diese Werthe lassen eine doppelte Kohlenstoffbindung vermuthen, Brom wirkt jedoch nur substituirend. Die Verbindung C_9H_{16} ist identisch mit Campholen von de Lalande, Kachler und Zürer. Der von Schiff beschriebene Kohlenwasserstoff vom Siedep. 137° und spec. Gew. = 0,795 wird sicher auch Campholen und nicht ein hexahydrirtes p-Xylen sein. Nach den Untersuchungen des Verfassers verhält sich der Chlorcampher wie ein Chlorhydrat vom Carvacrol, $C_{10}H_{15}ClO = C_{10}H_{14}.O.HCl$. *Tr.*

U. Alvisi. Untersuchungen in der Camphergruppe[1]). — Im Hinblick auf seine[2]) Untersuchung über die Oxydation von α-Dibromcampher und die Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben studirte Alvisi auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Dibromcampher vom Schmelzp. 115 bis 115,5°. Er fand, dafs beim zweistündigen Erhitzen von 1 Mol. β-Dibromcampher (5 g) mit 4 Mol. Phenylhydrazin (7 g) nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}Br_2O + 4C_6H_5N_2H_3 = 2C_6H_5N_2H_3.HBr + H_2O + C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$$

das *Hydrazon*, $C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$, erhalten wird, welches glänzende, weifse, bei 58 bis 60° erweichende und bei 68,5° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösliche Täfelchen bildet. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dasselbe eine intensiv blaurothe, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrothe Färbung. Aus diesem Hydrazon das Nitril $C_8H_{12}(CN)_2$ resp. die Base $C_8H_{12}(.CH_2NH_2)_2$ zu er-

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 332—341. — [2]) Daselbst 22, I, 265.

halten, gelang nicht. Auch bei der Oxydation von β-Dibromcampher mit Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung konnte kein bestimmtes Product isolirt werden. Schliefslich fand Alvisi noch, dafs die schon von H. Goldschmidt[1]), sowie von J. Kachler und F. V. Spitzer[2]) untersuchte Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Benzinlösung das *Phenylhydrazinsalz*, $C_{10}H_{16}O_2 . C_6H_5N_2H_3$, liefert, welches nadelförmige, bei 48,5 bis 49,5° schmelzende, in Wasser unlösliche Krystalle bildet. *Wt.*

O. Manasse. Ueber die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid und über Campherdioxime[3]). — Der von A. Angeli (Ber. **26**, 58) beobachtete Uebergang von Nitrosocampher in *Camphersäureimid* wird vom Verfasser, der denselben auch durch Anwendung von Beckmann'scher Mischung erzielte, bestätigt. In kleiner Menge erhält man das Imid auch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure, während als Hauptproduct durch Wasseraufnahme *Campheraminsäure* sich bildet:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}NOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CONH_2 \\ COOH \end{matrix}\right. .$$

Hierbei könnte das Imid entweder durch Umlagerung oder durch Wasserabspaltung aus der Aminsäure entstehen. — *Dioxime* des *Camphers.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosocampher entstehen Stereoisomere, von welchen drei charakterisirt sind. Essigsaures Hydroxylamin giebt die als α und β bezeichneten Modificationen, von denen erstere (Schmelzp. 181 bis 182°) in kaltem Alkohol sich löst, während letztere (Schmelzp. 220 bis 221° unter Zersetzung) ungelöst bleibt. Durch salzsaures Hydroxylamin entsteht das γ-Dioxim (Schmelzp. 131 bis 132°). Letzteres wandelt sich beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in die α-Modification um; ebenso durch Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure. Die anderen Modificationen werden durch diese Säure nicht umgewandelt. X.

L. Claisen und O. Manasse. Ueber Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte[4]). — Isonitrosocampher wurde, wie schon mitgetheilt, aus Campher mittelst Amylnitrit und Natriumäthylat dargestellt und daraus mittelst salpetriger Säure das Campher-o-chinon erhalten. Cazeneuve hat durch Reduction

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1064. — [2]) JB. f. 1884, S. 1065. — [3]) Ber. **26**, 241—245. — [4]) Ann. Chem. **274**, 71—94.

von Chlornitrosocampher mit Kupferzink einen isomeren Körper erhalten; die von ihm für denselben aufgestellte Formel

$$C_8H_{14}\langle{}^{CH-NO}_{CO}$$

scheint zweifelhaft. Der *Isonitrosocampher* läfst sich bequemer darstellen, indem man in eine ätherische Lösung (500 ccm) des Camphers (102 g) Natriumdraht (15,6 g) prefst und allmählich Amylnitrit (78 g) zusetzt und das gebildete Natriumsalz mit Essigsäure zerlegt. Das Product schmilzt, durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 152 bis 154°. — Es scheint, dafs zwei stereoisomere Modificationen entstehen. Isonitrosocampher ist mit Wasserdampf wenig flüchtig. Er krystallisirt aus Benzol in schönen, rhombischen Krystallen. In Schwefelsäure löst er sich farblos; Phenol färbt die Lösung nicht. Er ist nicht unzersetzt destillirbar. Die Untersuchung der beim Erhitzen auftretenden Spaltungsproducte steht noch aus. In Alkalien ist Isonitrosocampher mit gelber Farbe löslich. Das Kalium- und Natriumsalz ist krystallinisch. Phenylhydrazon: Feine, gelbe Nädelchen (Schmelzp. 130°). Besitzt durch die Oximidogruppe saure Eigenschaften und ist in Alkalien löslich. Durch kurzes Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht *Campheraminsäure* (Schmelzp. 174 bis 176°). Dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen in Ammoniak und Camphersäureanhydrid, nicht, wie Laurent angiebt, in Campherimid und Wasser. Sie ist äufserst beständig gegen Alkalien und wird erst in der Kalischmelze gespalten. Bei mehrstündigem Erwärmen von Isonitrosocampher und Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht ($^2/_3$) Camphersäure und ($^1/_3$) Camphersäureimid. *Campher-o-chinon* wird am zweckmäfsigsten durch Einwirkung nascenter salpetriger Säure erhalten, indem Isonitrosocampher (9 g) in Eisessig (15 ccm[3]) mit Natriumnitrit (4 g), in Wasser (8 g) gelöst, allmählich versetzt wird. Es entsteht auch nach v. Pechmann's Methode mit Natriumbisulfit. Das Chinon ist sehr flüchtig und sublimationsfähig. Goldgelbe Krystalle (Schmelzp. 198°). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphersäure, wobei der Luftsauerstoff mitwirken dürfte. *Monophenylhydrazon*: Goldgelbe Prismen (Schmelzp. 170 bis 171°). Das Phenylhydrazin reagirt mit der der Isonitrosogruppe entsprechenden Carbonylgruppe. *Amidocampher*: Vielleicht mit dem von Schiff erhaltenen identisch. Entsteht aus Isonitrosocampher durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Paraffinähnliche Masse von fischartigem Geruch. Hat stark reducirende Eigenschaften. Das Chlorhydrat wirkt

ähnlich wie Pfeilgift, aber schwächer. Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das Doppelsalz. Es gelang nicht, mittelst salpetriger Säure zum Oxycampher zu gelangen. *Formylamidocampher*: Erhalten durch Kochen mit 1 Mol. Ameisensäure (Schmelzp. 76 bis 77°). *Acetylamidocampher* (Schmelzp. 108°) entsteht mit geringem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid und wirkt physiologisch ähnlich wie das Chlorhydrat. *Benzoylamidocampher* bildet sich bei 130° mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Benzoësäureanhydrid. Schmelzp. 140°. X.

Angelo Angeli. Ueber einen neuen Uebergang von Campher zu Camphersäure [1]). — Erwärmt man Nitrosocampher mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure durch fünf Minuten auf dem Wasserbade, so wandelt sich derselbe, entsprechend dem Uebergange von Phenanthrenchinonoxim in Diphensäureimid, in einen Körper um, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften als *Camphersäureimid* charakterisirt wurde. Da dieses Imid bisher nur aus der Camphersäure oder deren Derivaten, somit aus Körpern, die durch möglicherweise structurändernde Oxydationsprocesse aus dem Campher hervorgehen, erhalten wurde, ist diese neue Entstehungsweise ein strenger Beweis dafür, dafs die Carboxyle der Camphersäure aus der für den Isonitrosocampher bewiesenen Gruppe CH_2–CO entstehen, wodurch sämmtliche Campherformeln, die diesem Uebergange nicht Rechnung tragen, ausgeschlossen erscheinen. X.

P. Cazeneuve. Schwefelverbindungen des Camphers und ihre Derivate [2]). — Es wurden kürzlich (Bull. soc. chim. [3] 4, 718) schwefelhaltige Campherderivate beschrieben, welche aus Monochlorcampher durch concentrirte Schwefelsäure entstehen. Es wurden speciell die beiden Isomeren: $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$ und $C_9H_{12}(SO_3H)(OH)O$, die sich unter Abspaltung von Chlormethyl bilden, studirt. Dieselben wurden durch verdünnte Natronlauge in die provisorisch „Amethylcamphonitroketon“ benannte Verbindung $C_9H_{11}(NO_2)O$ übergeführt und für diese die Atomgruppe

```
  CNO2
 /\CH2
    |
   /CO
```

angenommen. Verfasser kommt nunmehr von dieser Ansicht zurück und fafst die besprochene Verbindung als *Propylnitrophenol* auf. Dasselbe geht bei Reduction mit Zinn und Salzsäure

[1]) Ber. 26, 58. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 30—38.

in Propylamidophenol und zweitens beim Glühen mit Zinkstaub in Propylbenzol über. Verfasser acceptirt die Haller'sche Campherformel und nimmt von diesem Gesichtspunkte folgende Formeln an:

```
      CH3              CH3                                SO2.OH
      |                |                                  |
      CH               CH          SO2_COH                C
CH2 /    \ CO   CH2 /    \ CO   HOC /    \ CO       HOC //   \ CO
   |      |        |      |        |      |            |      |
CH  \\   / CH2  CH  \\   / CHCl H2C \    / CH2     H2C  \    / CH2
      C                C               CH                 CH
      |                |               |                  |
      C3H7             C3H7            C3H7               C3H7
   Campher        Chlorcampher       Sulfon           Sulfosäure
```

Verfasser meint, der Zusammenhang zwischen der Campherformel und den schwefelhaltigen Derivaten sei allerdings nicht recht durchsichtig, doch müfste man eben eine tiefgreifende Umlagerung durch die concentrirte Schwefelsäure annehmen. Die Formeln verlangen optische Activität, doch blieben Versuche, dieselbe durch Pilzaussaat zu erwecken, bisher resultatlos. Durch Salpetersäure werden die erwähnten Körper entschwefelt und gehen in Benzolderivate über, und zwar nicht, wie früher angenommen, in ein Nitroketon, das eine CH_2-Gruppe zwischen der Nitro- und Ketogruppe enthält, sondern durch Umwandlung der Keto- in die Phenolgruppe in ein *Propylnitrophenol* der Formel:

```
       CNO2
  CH /    \\ COOH
    ||     |
  CH  \\  / CH
        C
        |
        C3H7
```

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man:

$$C_9H_{10}(NH_2)(OH)_2HCl$$

in oft mehrere Centimeter grofsen Krystallen. Die freie Base bildet mikroskopische Nadeln (Schmelzp. 112°, Siedep. 260°) und giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetylderivate. Mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol entsteht durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff ein Körper vom Phenolcharakter. Es wurde auch das Pikrat, Ferrocyanat und Chloroplatinat erhalten. Mit Zinkstaub bei dunkler Rothgluth im Wasserstoffstrom geglüht, giebt die Base einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12}

vom Siedep. 150 bis 157°. Cymol siedet bei 152°, Propylbenzol bei 157°. Es ist der Kohlenwasserstoff also hier einzureihen, da die Isomeren höher sieden. Für die Orthostellung der Amid- und Phenolgruppe in der Base spricht, dafs sie ein photographischer Entwickler ist. Lumière hat gefunden, dafs für diese Eigenschaft Anwesenheit von mindestens zwei Phenolgruppen oder einer solchen neben einer Amidogruppe nöthig ist, und dafs in letzterem Falle diese Gruppen in o- oder p-Stellung stehen müssen. Im vorliegenden Falle wäre die p-Stellung nur durch unwahrscheinliche Umlagerungen möglich. Es wird weiter noch die Mono- und Triacetylverbindung des *Propylamidophenols* beschrieben. Erstere (Schmelzp. 95 bis 96°) entsteht durch Essigsäureanhydrid in der Kälte, letztere (Schmelzp. 138 bis 139°) durch Kochen mit diesem Reagens. X.

F. Stanley Kipping und W. J. Pope. Sulfonderivate des Camphers [1]). — *Camphersulfonsäure* kann leicht durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit 15 Proc. SO_3 auf trockenen, gepulverten Campher dargestellt werden. Zur Reinigung wird das aus der Säure dargestellte Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt und in *Camphersulfochlorid*, $C_{10}H_{15}OSO_2Cl$, übergeführt, das ein schwer zu trennendes Gemenge optisch verschiedener Modificationen darstellt. Während Camphersulfonsäure nicht entsteht, wenn Chlorsulfonsäure auf eine Lösung von Campher in Chloroform einwirkt, so verläuft die Reaction glatt, wenn die ungelösten, reinen Substanzen auf einander wirken. Auch dieses Sulfochlorid ist ein Gemenge von optisch verschiedenen Isomeren; die anscheinend reine d-Verbindung krystallisirt in Tetraëdern vom Schmelzp. 146 bis 147°. Aus einem nahezu inactiven Product wurde das *Camphersulfonamid*, sowie die Camphersulfonsäure und ihre Salze dargestellt und genau beschrieben. Auf die Haloidderivate des Camphers wirkt rauchende Schwefelsäure weit weniger heftig als auf Campher selbst. Aus Bromcampher wurde durch rauchende Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid ein *Bromcamphersulfochlorid*, $C_{10}H_{14}BrOSO_2Cl$, gewonnen, das in farblosen Octaëdern vom Schmelzp. 136 bis 137° krystallisirt. In Chloroformlösung ist sein Drehvermögen $[\alpha]_D = + 128°$. Durch Kochen mit Wasser geht es in *Bromcamphersulfosäure*, $C_{10}H_{14}BrOSO_3H$, über, die etwas hygroskopische, pyramidale Krystalle bildet und ein Amid ergab. In analoger Weise wurden dargestellt *Chlorcamphersulfonchlorid* und *Chlorcamphersulfonsäure*, deren Eigen-

[1]) Chem. News 67, 80—81; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 534.

schaften genau angegeben werden. Die Ammoniumsalze der beiden Halogencamphersulfonsäuren sind in wässeriger Lösung optisch activ und krystallisiren in monoklinen Säulen, die Hemimorphie und Thermoelektricität zeigen. *Hz.*

F. Stanley Kipping und W. J. Pope. Gewinnung neuer, halogenhaltiger Campherderivate durch Einwirkung von Hitze auf die Sulfochloride[1]). — F. Stanley Kipping und W. J. Pope erhielten beim Erhitzen von Camphersulfochlorid über seinen Schmelzpunkt nach der Gleichung $C_{10}H_{15}OSO_2Cl = C_{10}H_{15}OCl + SO_2$ neben einem noch nicht näher untersuchten Oel einen *Monochlorcampher*, $C_{10}H_{15}OCl$, vom Schmelzp. 137 bis 138°. Auf gleiche Weise wurde durch Erhitzen von Chlorcamphersulfochlorid ein *Dichlorcampher*, $C_{10}H_{14}OCl_2$, gewonnen, welcher aus Petroläther in langen, bei 118 bis 119° schmelzenden Prismen krystallisirt, ebenso wie das Chlorcamphersulfochlorid rechtsdrehend ist und in Chloroformlösung das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 85°$ zeigt. Der aus dem Bromcamphersulfochlorid dargestellte *Dibromcampher* bildet, aus Petroläther krystallisirt, glänzende, bei 142 bis 143° schmelzende Prismen und besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 104°$. Die drei hier beschriebenen Campherderivate scheinen von den bisher bekannten verschieden zu sein. *Wt.*

E. Merck. Ueber Champacol[2]). — Aus dem *Champacaholz* wird durch Destillation mit Wasserdampf ein wohlriechendes Oel gewonnen, welches bald erstarrt, so dafs durch Abpressen Krystalle gewonnen werden können. Diese sind in gereinigtem Zustande farblos, schmelzen bei 86 bis 88° und repräsentiren eine Campherart von der Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O$; es wird der Name *Champacol* vorgeschlagen. *Ld.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Monocarbonsäuren, welche nach der Formel $C_9H_{14}O_2$ zusammengesetzt sind, von Dicarbonsäuren, welche der Formel $C_9H_{14}O_4$ entsprechen, sowie von Anhydriden der letzteren aus Campherarten[3]). D. R.-P. Nr. 69426 vom 9. Nov. 1892. — Campherarten, welche die Ketongruppe $COCH_3$ enthalten, liefern bei der Behandlung mit Brom und Alkali *Monocarbonsäuren* der Formel $C_9H_{14}O_2$. Durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung werden indefs diese Campherarten zu Ketonsäuren oxydirt, welche durch die Einwirkung von Brom und Alkali in *Dicarbonsäuren*

[1]) Chem. News 67, 263—264. — [2]) Arch. Pharm. 231, 123. — [3]) Ber. 26, Ref. 846.

der Formel $C_9H_{14}O_4$ übergeführt werden. Diese Dicarbonsäuren liefern unter dem Einflufs von wasserentziehenden Mitteln *Anhydride* der Formel $C_9H_{12}O_3$. Geeignete Campherarten sind im Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und Thujaöl enthalten. Der Campher des Rainfarnöles liefert so eine in der Kälte in Nadeln krystallisirende Monocarbonsäure, welche unter 15 mm Druck bei 113,5° destillirt. Die Ketonsäure aus diesem Campher destillirt unter 10 mm Druck bei 169° und liefert mit Brom und Natronlauge zwei isomere Dicarbonsäuren, von denen die eine in weifsen, bei 141° schmelzenden Blättchen krystallisirt; diese Dicarbonsäure liefert beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetylchlorid ein bei 55° schmelzendes Anhydrid, welches unter 16 mm Druck bei 171° siedet. *Sd.*

Terpene.

A. Berkenheim. Ueber Derivate des Menthols[1]. — Menthen (Brechungsindex 46,00) wird durch siebenstündiges Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat nicht verändert. Menthylchlorid giebt beim Behandeln mit Natriumacetat neben Menthen auch kleine Mengen Acetat von einem Alkohol, $C_{10}H_{19}OH$ (Dichte = 0,9196 bei 0°). Acetat: Siedep. 222 bis 224°, Dichte = 0,9414 bei 0°. X.

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele[2]. (24. Abhandlung.) — *I. Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe.* Die Anwesenheit von Ketonsäuren in einem alkalischen Oxydationsproducte pflegte Verfasser bis jetzt in der Weise zu prüfen, dafs er Brom oder Jod zu der kalten alkalischen Flüssigkeit fügte, aus der vorher alle leicht flüchtigen Substanzen entfernt waren. Die sofortige Ausscheidung von Bromoform resp. Jodoform legte dann die Vermuthung nahe, dafs eine Ketonsäure in Lösung sich befinde. Diese Annahme erwies sich nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers als nicht zutreffend. Als zu dem Oxydationsproducte des Carvols etwas Natronlauge und Jod zugefügt wurde, schied sich sofort Jodoform aus. Wandte man dagegen an Stelle des Jods Brom an, so entstand ein dicker, weifser Niederschlag von Tetrabromkohlenstoff (Schmelzp. 92 bis 93°, Siedep. 191°). Ebenso wie Carvol verhielten sich Dihydrocarvol, Terpineol, Limonen u. a. m. bei dem beschriebenen Versuche. Das Bromoform kann bei überschüssigem Brom mit Kalilauge in Tetrabromkohlenstoff ver-

---

[1]) Ber. 26, Ref. 379. — [2]) Ann. Chem. 275, 145—183.

wandelt werden. Diese Reaction findet aber nur im Lichte statt und dauert einige Tage. Um einen derartigen Vorgang kann es sich hier nicht handeln, da die Bildung von Tetrabromkohlenstoff fast momentan vor sich geht auch im Dunkeln. Die leichte Bildung des letzteren mufs also in der Constitution der angewandten Körper begründet sein; es hängt jedoch häufig von den Versuchsbedingungen ab, ob Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff entsteht. Nicht nur Ketonsäuren, sondern alle Verbindungen, die die Ketongruppe enthalten, z. B. Mesityloxyd, Aceton, geben diese Reaction bei Anwendung äufserst verdünnter Lösungen. Die Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus Körpern, die eine Acetylgruppe enthalten, wird immer dann erfolgen, wenn man die Zersetzung verlangsamt, das Brom also auf nascentes Bromoform einwirken kann. Verbindungen, die auch in concentrirter Lösung Tetrabromkohlenstoff geben, enthalten keine fertig gebildete Acetylgruppe, sondern es entsteht entweder eine solche während der Reaction, die dadurch verlangsamt wird, oder es ist eine besondere Atomconfiguration da (etwa nur an Kohlenstoff gebundenes C-Atom), die die Tetrabromkohlenstoffbildung begünstigt. Die *Oxydation* des *Terpineols* mit wässeriger Kaliumpermanganatlösung vollzieht sich sehr schnell, indem das Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, zwei Hydroxylgruppen aufnimmt und in einen Körper $C_{10}H_{17}(OH)_3$ übergeht (Schmelzpunkt desselben 121 bis 122°, Siedepunkt oberhalb 300°). Mit Phosphorpentachlorid reagirt diese Verbindung lebhaft unter Salzsäureentwickelung; es entsteht ein Chlorid von angenehmem Geruch. Durch weitere Oxydation mit Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure geht die Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$, die Verfasser als ein *Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol* bezeichnet, in $C_{10}H_{16}O_3$ über, das entweder ein Oxydiketon sein kann, oder neben einer Carboxylgruppe zwei Sauerstoffatome in Superoxydstellung enthält. Schmelzp. 62 bis 63°. — *Oxydation* des *Hydrocarveols und Carveols.* Dihydrocarveol, das dem Terpineol nahe verwandt ist, giebt bei der Oxydation farblose, in Wasser lösliche indifferente Producte, die im Vacuum unzersetzt sieden, jedoch nicht krystallisirt erhalten und noch nicht näher untersucht worden sind. Von den Oxydationsproducten des Carvols sind isolirt ein neutraler, in Wasser leicht löslicher Körper der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ (vom Schmelzp. 129°), ferner zwei Säuren, von denen eine bei 100°, die andere bei 185° schmilzt und deren Alkalisalze verschieden löslich sind.

II. Ueber Beziehungen zwischen Fenchon und Campher. Verfasser fand, dafs Fenchon und Campher bei einer wichtigen

Reaction sich verhalten wie Meta- und Paraverbindung. Beide Ketone geben mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt Kohlenwasserstoffe. Aus Campher entsteht das gewöhnliche Cymol (β-Methylisopropylbenzol), aus dem Fenchon dagegen m-Cymol (vom Siedep. 175 bis 176°; specifisches Gewicht bei 20° = 0,862); dasselbe ist vom gewöhnlichen Cymol nur durch das Oxydationsproduct zu unterscheiden. p-Cymol giebt mit Permanganat oxydirt Oxypropylbenzoësäure, das p- oder Fenchocymol dagegen eine Oxypropylbenzoësäure, die mit jener isomer ist; Schmelzp. 123 bis 124°. Aufser dieser mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure entsteht eine mit Wasserdampf übergehende ungesättigte Säure $C_{10}H_{10}O_2$ vom Schmelzp. 99°, die wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus der vorigen entstanden ist. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure giebt das Fenchocymol m-Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, Schmelzp. 110 bis 111°, so dafs der Kohlenwasserstoff aus Fenchon sicher m-Cymol ist. Nicht alle in der Natur vorkommenden Terpenderivate stehen daher in naher Beziehung zum p-Cymol, sondern gewisse Substanzen weisen entsprechende Beziehung zum m-Cymol auf. Es werden nun im Fenchon eine Methyl- und Isopropylgruppe in Metastellung sich vorfinden. Eine Constitutionsformel analog der Bredt'schen Campherformel ist jedoch vorläufig nicht anzunehmen, da keine der so entstandenen Formeln den Uebergang des Fenchons bei der Oxydation in Dimethylmalonsäure zu erklären im Stande ist.

III. Ueber neue Derivate des Thujons. Bei der Oxydation des Thujons mit Kaliumpermanganat entsteht α- und *β-Thujaketonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$. Die β-Säure ist durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten; die α-Säure läfst sich aus Aether umkrystallisiren und so reinigen. Beide Säuren liefern bei der Destillation dasselbe Keton, $C_9H_{16}O$ (Siedep. 182 bis 185°). Wird dies Thujaketon mit Chlorzink erwärmt, so geht es in einen hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, *Dihydropseudocumol*, über. Durch Reduction des Thujaketons mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung entsteht ein ungesättigter Alkohol, $C_9H_{17}OH$; Siedep. 185 bis 187°, spec. Gew. 0,848, Brechungsconstante 1,4458. Erwärmt man diesen Alkohol, den der Verfasser als *Methylheptylencarbinol* bezeichnet, mit Chlorzink oder mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein isomeres Oxyd, $C_9H_{18}O$, vom Siedep. 149 bis 151°; spec. Gew. desselben = 0,847 bei 20°, Brechungsconstante = 1,42693. Dasselbe ist gesättigt und hat pfefferminzartigen Geruch. Der ungesättigte Alkohol hat wahrscheinlich unter dem Einflufs von Säuren Wasser

addirt, wodurch ein Glycol entstanden ist, das unter Wasserabspaltung in ein gesättigtes Oxyd, $(CH_3)_2CHCCH_3CH_2CH_2CHCH_3$ (O-Brücke zwischen C und CH),

Dimethylisopropylbutylenoxyd, übergeht. Dem Thujaketon analog verhält sich das aus Cineolsäure gewonnene Keton, $C_8H_{14}O$ (Siedep. 173 bis 174°). Aus letzterem entsteht durch Reduction mit Natrium und Alkohol ein ungesättigter Alkohol, $C_8H_{15}OH$ (Siedep. 174 bis 176°, spec. Gew. = 0,85, Brechungsconstante = 1,44889). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht dieser Alkohol in das Oxyd $C_8H_{16}O$ über (Siedep. 127 bis 129°, spec. Gew. = 0,85, Brechungsconstante = 1,4249). Die Frage nach der Constitution des Thujons sowie der Thujaketonsäure betrachtet der Verfasser als noch nicht erledigt. *Thujaketontribromid:* Setzt man zu gut gekühltem, mit Ligroin verdünntem Thujon tropfenweise Brom, so bildet sich ein sehr unbeständiges Additionsproduct, das sich leicht unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt in *Thujontribromid*, $C_{10}H_{13}OBr_3$ (Schmelzp. 121 bis 122°, monokline Prismen, die sich beim Schmelzen unter Aufschäumen schwärzen). Thujon wird durch Halogene bei Gegenwart von Alkali zu einer der Camphersäure isomeren, gesättigten, anscheinend zweibasischen Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, oxydirt (Schmelzp. 146 bis 147°). Bei der Destillation wird sie nur theilweise unter Bildung einer phoronartig riechenden Substanz zersetzt. — *Hochsiedende Bestandtheile im Thujaöl.* Im Thujaöl finden sich neben Pinen, Links-Fenchon und Thujon auch über 200° siedende Antheile, die noch nicht näher untersucht sind. In der um 220° siedenden Fraction ist eine Substanz, die zur Oximbildung befähigt ist. Dies Oxim schmilzt bei 93 bis 94°, ist optisch inactiv, zerlegt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein mit Wasserdampf flüchtiges, genau wie Carvol riechendes Oel, das zwischen 220 bis 230° siedet und vielleicht *inactives Carvol* ist. *Bru.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele[1]. (25. Abhandlung.) — I. Ueber isomere Menthylamine. Man erhält zwei verschiedene *Menthylamine*, je nachdem man Links-Menthonoxim reducirt *(Links-Menthylamin)* oder auf Links-Menthon Ammoniumformiat einwirken läfst. Im letzten Falle erhält man ein Gemisch von *Rechts-Menthylamin* und etwas Links-Menthylamin. Die Intensität der Drehung beider Menthylamine, sowie ihrer correspondirenden Derivate ist völlig verschieden; inactive racemische Gemische sind nicht herzustellen.

---

[1]) Ann. Chem. 276, 296—327.

Eben so wenig können die Basen oder ihre Derivate in einander übergeführt werden. Formulirt man Menthon als Ketohexahydro-p-cymol, so sind in demselben zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (diejenigen, die die Seitenkette gebunden haben) enthalten. Zu diesen kommt durch Umwandlung der Ketone in die Amidogruppe ein drittes. Es ist also die gleichzeitige Bildung mehrerer activer Modificationen möglich, die in der Intensität (beziehungsweise auch der Richtung) ihrer Drehung von einander abweichen müssen und sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten können. Die beiden Basen differiren jedoch nicht nur in ihrem optischen Verhalten, sondern ihre Derivate zeigen charakteristische Unterschiede in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkte u. s. w. Die durch Einführung von Radicalen in die Amidogruppe hergestellten Abkömmlinge des Links-Menthylamins sind fast ausnahmslos löslicher und haben einen niederen Schmelzpunkt, als die Abkömmlinge des Rechts-Menthylamins. Typisch sind auch die Chlorhydrate der Basen. Links-Menthylaminchlorhydrat ist in Aether unlöslich und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, Rechts-Menthylaminchlorhydrat dagegen ist in Aether leicht löslich und schmilzt bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur. Verbindungen. Links-Menthylamin wird durch Reduction von Links-Menthonoxim (Schmelzp. 59°) mit metallischem Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Siedep. 205°, specifisches Drehvermögen $[\alpha]_D = - 38{,}07$. Rechts-Menthylamin. Siedep. 232°, specifisches Drehvermögen $[\alpha]_D = - 14{,}71$. Erhitzt man ein Gemenge von Menthon und Ammoniumformiat auf 190 bis 200°, so entsteht ein Gemisch von Rechts- und Links-Menthylamin. Aus Aether scheidet sich die schwer lösliche Rechtsverbindung in schönen Krystallen aus.

Zusammenstellung der Links- und Rechts-Menthylaminderivate.

	Links-Menthylamin	Rechts-Menthylamin
Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2HCl$	Schmelzp. über 280°, unlöslich in Aether	Schmelzp. 189°, löslich in Aether
Bromhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 . HBr$	zersetzt sich oberhalb 200°	schmilzt bei 224° unter Zersetzung
Jodhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2HJ$	zersetzt sich oberhalb 200°	schmilzt bei 270° unter Zersetzung
Formylverbindung, $C_{10}H_{19}NHCOH$	Schmelzp. 101 bis 102°, in Aether u. Ligroin leicht löslich	Schmelzp. 117 bis 118°, in Aether u. Ligroin schwer löslich



	Links-Menthylamin	Rechts-Menthylamin
Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}NHCOCH_3$	Schmelzp. 145°	Schmelzp. 168°
Propionylverbindung, $C_{10}H_{19}NHCOC_2H_5$	Schmelzp. 89°, leicht löslich in Essigäther	Schmelzp. 151°, schwer löslich in Essigäther
Butyrylverbindung, $C_{10}H_{19}NHCOC_3H_7$	Schmelzp. 80°, in Ligroin leicht löslich	Schmelzp. 106°, in Ligroin unlöslich
Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{19}N{=}CHC_6H_5$	Schmelzp. 69 bis 70°	Schmelzp. 42 bis 43°
o-Oxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{19}N:CHC_6H_5.OH$	Schmelzp. 56 bis 57°	Schmelzp. 96 bis 97°
Allylsulfoharnstoff, $CS{<}^{NHC_3H_5}_{NHC_{10}H_{19}}$	flüssig	Schmelzp. 110°
Phenylsulfoharnstoff, $CS{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_{10}H_{19}}$	Schmelzp. 135°, leicht löslich in Methylalkohol	Schmelzp. 178 bis 179°, schwer löslich in Methylalkohol

II. Mitbearbeitet von Arthur Binz. Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und Menthylaminreihe. Beim Uebergang von Rechts-Fenchon, beziehungsweise Fenchonoxim in das *Fenchylamin* findet ein Drehungswechsel statt. Die Drehungsrichtung des Fenchylamins bleibt dieselbe bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Säureradical. Das Molekulardrehungsvermögen der so erhaltenen Verbindungen wächst proportional dem Molekulargewicht, eine gesetzmäfsige Regelmäfsigkeit ist jedoch nicht zu erkennen. Werden beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch ein zweiwerthiges Kohlenstoffradical ersetzt, so schlägt die Drehungsrichtung in das Gegentheil um. Die ortsisomeren Verbindungen ferner drehen verschieden stark. Das Molekulargewicht der eingeführten Gruppen allein also ist es nicht, das die Intensität der Drehung beeinflufst. Das methylirte o-Oxybenzylidenfenchylamin dreht schwächer, die p-Verbindung stärker als die freie Oxyverbindung. Wie ferner aus den Untersuchungen der Menthylaminderivate ersichtlich, ist das Lösungsmittel von wesentlichem Einflufs auf die Stärke der Ablenkung der gelösten Stoffe. Zu beachten ist weiter die annähernde Regelmäfsigkeit in den Differenzen der specifischen Drehungsvermögen zweier analoger Verbindungen des Links- und Rechts-Menthylamins. *Bru.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele[1]. (26. Abhandlung.) — Eine Anzahl von Terpenen und Terpenderivaten läfst sich vom Hexahydro-p-cymol ableiten. Zur Bezeichnung der Stellung des Sauerstoffs beziehungsweise anderer Bestandtheile oder der Acetylverbindungen in diesen Substanzen erhält das Kohlenstoffatom des cyklischen Systems, das die Methylgruppe trägt, die Zahl 1. Die Benennung der anderen erfolgt im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers. Aufserdem werden α- und β-Ketone unterschieden, je nachdem die Ketongruppe dem Methyl- oder Isopropyl benachbart ist. I. *Ketodihydro-p-cymole* (Carvon), $C_{10}H_{14}O$. Für die α- und β-Ketone dieser Reihe hat man je drei durch die Lage der doppelten Bindung sich unterscheidende Isomeren anzunehmen. Von den α-Ketonen ist nur das α-Keto-Δ-3-5-dihydro-p-cymol bekannt (gewöhnliches Carvon resp. Carvol), und zwar entsprechend dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in seiner d-, l- und i-Form. Die durch Reduction dieser Ketone zu erwartenden Alkohole sind bis jetzt unbekannt. II. *Ketotetrahydro-p-cymole (Dihydrocarvone)*, $C_{10}H_{16}O$. Es sind vier α- und vier β-Verbindungen und zwar jede in optisch activen Modificationen, also mindestens 24 denkbar. Der erste Repräsentant dieser Verbindungen ist vom Verfasser kürzlich beschrieben. (Die Beschreibung eines neuen Isomeren folgt unten.) III. *Ketohexahydro-p-cymole*, $C_{10}H_{18}O$, sind nur zwei isomere, mit α- und β-Stellung des Sauerstoffatoms, denkbar. Die α-Verbindung ist von Bayer (Ber. **26**, 820) jüngst gewonnen. Die β-Verbindung ist das Menthon (in geometrischen Isomeren). IV. Durch gleichzeitigen Ersatz von Wasserstoff an mehreren Kohlenstoffatomen durch OH oder O compliciren sich die Verhältnisse. Zu beachten ist aufserdem, dafs bei Einführung mehrerer Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt Anhydride entstehen können. Hierher gehört das *Terpin*, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, dessen Anhydrid das *Cinnol*, $C_{10}H_{18}O$, ist, ferner das ungesättigte Oxyd, das Pinol, $C_{10}H_{16}O$. Spaltungsproducte des *Trioxyhexahydro-p-cymols:* Bei der Oxydation des Terpineols, $C_{10}H_{18}O$, entsteht das *Trioxyhexahydro-p-cymol*, $C_{10}H_{20}O_3$ (Schmelzp. 121 bis 122°). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure geht dasselbe in Cymol, $C_{10}H_{14}$, und in eine bei 231 bis 233° siedende Verbindung, $C_{10}H_{16}O$, über; letztere ist wahrscheinlich ein *Δ-1-4-Oxy-dihydrocymol*, das durch Wasseraustritt aus $C_{10}H_{20}O_3$ entstanden ist. Gegen die Annahme, dafs dieser Körper als ein Alkohol $C_{10}H_{15}OH$ zu

[1]) Ann. Chem. 277, 105—154.

betrachen ist, spricht der Umstand, dafs derselbe durch die Oxydation nicht wesentlich verändert wird, ferner dafs er mit Hydroxylamin ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$ (Schmelzp. 90 bis 92°), giebt, das sich mit einem weiteren Molekül NH_2OH zu einem Körper $C_{10}H_{20}N_2O_2$ (Schmelzp. 162 bis 163°) verbindet. $C_{10}H_{16}O$ ist demnach als Keton anzusehen. Bei dem Versuche, aus Terpineoldibromid ($C_{10}H_{17}Br_2OH$) durch Silberoxyd das Trioxyhexahydrocymol zu bereiten, wurde statt dessen *Pinolhydrat*, $C_{10}H_{18}O_2$, und Pinol, $C_{10}H_{16}O$, erhalten. Den Zusammenhang dieser beiden Verbindungen mit dem Trioxyhexahydrocymol ergab folgende Beobachtung. Es läfst sich die bei der Oxydation des Trioxyhexahydrocymols mit Chromsäure quantitativ entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ (Schmelzp. 62 bis 63°) durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt in *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ (Schmelzp. 57°, ohne Wasser 90°), überführen. Letztere Säure kann aber auch andererseits (Ann. **259**, 310 u. 319) reichlich aus Pinolhydrat und aus dem Pinolglycol erhalten werden. — *Derivate des Terpineols*: *Terpineolnitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}ONOCl$ (wollige Nadeln aus Methylalkohol), giebt ein *Piperidid*, $C_{10}H_{17}OHNONC_5H_{10}$ (Schmelzp. 159 bis 160°), und ein *Anilid*, $C_{10}H_{17}OHNONHC_6H_5$ (Schmelzp. 155 bis 156°). Das erwähnte Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, vom Siedep. 231 bis 232°, wird in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reducirt zu *Oxyhexahydro-p-cymol*, $C_{10}H_{19}OH$ (Siedep. 220°, spec. Gew. 0,904 bei 20°, Brechungsconstante 1,4636). Dieser Alkohol wird durch Chromsäure zu *α-Ketohexahydro-p-cymol*, $C_{10}H_{18}O$ (Siedep. 220 bis 221°, spec. Gew. 0,904 bei 20°; Oel), oxydirt. Das *Oxim* (Schmelzp. 105°) läfst sich mit Phosphorpentachlorid umlagern in das *α-Isooxim* (Schmelzp. 51 bis 52°), das sich, auf 100 bis 110° erhitzt, in das *β-Isooxim* verwandelt (Schmelzp. 104°). Die beiden letzten Oxime sind gegen verdünnte heifse Schwefelsäure beständig, während das ursprüngliche das Keton regenerirt. Reducirt man das bei 105° schmelzende Oxim mit Natrium in alkoholischer Lösung, so entsteht das *i-Amido-2-hexahydrocymol*, $C_{10}H_{19}NH_2$ (Siedep. 211 bis 212°). Chlorhydrat: Schmelzp. 221 bis 222°. Die Formylverbindung schmilzt bei 61 bis 62°, die *Acetylverbindung* bei 124 bis 125°, der *Phenylsulfoharnstoff*, $C_{14}H_{26}N_2S$, bei 117°, der *Harnstoff*, $C_{11}H_{22}O$, bei 193 bis 194°. Aus *Pinylamin* und Natriumnitrit entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ (Siedep. 215 bis 218°; Oel; spec. Gew. 0,978 bei 22°). Das aus demselben durch Oxydation gewonnene Keton gab ein dem Carvoxim isomeres Oxim (Schmelzp. 98°). Der Alkohol ist also ein secundärer. Eine neue Verbindung

der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ (Siedep. 196 bis 199°), vermuthlich ein ungesättigtes Oxyd, wurde bei der Spaltung des Oxydationsproductes des Dihydrocarveols durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Cymol entstand nicht. *Bru.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. Ueber das Verhalten der Oxime cyklischer Ketone[1]. (27. Abhandlung.) — Campheroxim und Fenchonoxim geben mit verdünnten Mineralsäuren nicht die Ketone zurück, sondern gehen unter Wasserabspaltung in Nitrile über. Verfasser nimmt in diesen Nitrilen noch eine ringförmige Verknüpfung der Kohlenstoffatome, ferner eine Aethylenbindung an, während die Muttersubstanzen gesättigt sind. Aehnliche Reaction zeigen noch andere cyklische Ketonoxime. Menthonoxim (Schmelzp. 59°) in Chloroformlösung reagirt mit Phosphorpentachlorid lebhaft unter Austritt von Salzsäure und giebt nach dem Schütteln mit Wasser *Iso-l-menthonoxim* (Schmelzp. 119 bis 120°, Siedep. 295°, specifisches Drehungsvermögen = — 52,25°). *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{18}NOH \cdot HCl$ (Schmelzp. 91 bis 93°). Mit Phosphorpentoxyd dagegen reagirt das Menthonoxim bei etwa 70° heftig unter Wasseraustritt und Bildung des *Nitrils*, $C_{10}H_{17}CN$ (Siedep. 220 bis 222°, wasserklares Oel, spec. Gew. 0,8655 bei 21°, Brechungsconstante 1,45609). Dies Nitril ist ungesättigt und giebt mit Natrium reducirt ein Basengemisch. Das Hauptproduct siedet bei 210 bis 215° und ist völlig verschieden vom Menthylamin. *Thujonoxim* (Schmelzp. 54 bis 55°) giebt mit Phosphorpentachlorid ein Isomeres (Schmelzp. 90°), mit Phosphorsäureanhydrid dagegen entsteht das Nitril, das ähnlich wie Fenchonitril riecht. *Pulegonoxim*, $C_{10}H_{17}O$ (Schmelzp. 118 bis 119°). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird sofort Pulegon regenerirt. Mit metallischem Natrium reducirt, giebt das Oxim eine Base, die sehr wahrscheinlich Links-Menthylamin ist. *Bru.*

Adolph Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe[2]. — Verfasser spricht die Ansicht aus, dafs man zur Feststellung der Constitution derjenigen Terpene, die sich vom Hexahydrocymol ableiten, zuerst Monosubstitutionsproducte desselben studiren müsse. Früher ist vom Verfasser (Ber. **26**, 820) ein neuer secundärer Alkohol beschrieben, jetzt hat derselbe zwei neue tertiäre hergestellt und zwar diejenigen, die die Hydroxylgruppe im Kern haben. Letztere sind aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Menthen und Carvomenthen erhalten worden:

---

[1]) Ann. Chem. 277, 154—161. — [2]) Ber. 26, 2267—2271.



$$\underset{\text{Menthen}}{C<^{CH_3}_{H} \ldots C \cdot C_3H_7} \qquad \underset{\text{Carvomenthen}}{C.CH_3 \ldots C{-}H \cdot C_3H_7}$$

Dieselben addiren Halogenwasserstoff so, dafs das Halogen an das tertiäre Kohlenstoffatom zu stehen kommt. Mit Silberacetat behandelt, entstehen aus den Halogenproducten die Acetylverbindungen der entsprechenden Alkohole. *Tertiäres Menthol* siedet bei 20 mm Druck bei 97 bis 101°, *tertiäres Carvomenthol* bei 17 mm bei 96 bis 100°. Werden die den Alkoholen entsprechenden Jodide in ätherischer Lösung mit Silbercyanat behandelt und wird das entstehende Oel mit Aetzkali verseift, so entstehen neben Kohlenwasserstoffen und Alkoholen die entsprechenden wohlcharakterisirten Basen, *tertiäres Menthylamin und Carvomenthylamin. Derivate des Menthylamins:* Chlorhydrat: Schmelzp. 205°; Chlorplatinat: glänzende Blättchen aus Alkohol, Zersetzungspunkt 235°. Das Goldsalz ist ein Oel. Der Phenylsulfoharnstoff schmilzt bei 118 bis 119°, die Benzoylverbindung bei 154,5°. *Carvomenthylaminderivate:* Das Chlorhydrat bildet einen allmählich krystallisirenden Syrup, das Chlorplatinat krystallisirt in Warzen, das Goldsalz in grofsen, schimmernden Blättchen, der Phenylharnstoff in Prismen, die bei 128° schmelzen, die Benzoylverbindung in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° liegt. *Bru.*

Adolph Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe [1]). — In der ersten Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe beschreibt Verfasser ein Menthol, das Wallach seitdem dargestellt hat. Wallach's Menthol zersetzte sich nicht, das des Verfassers im geringen Mafse bei der Destillation. Verfasser schreibt diesen Umstand geringen Verunreinigungen seines Productes zu. Da vom Verfasser alle vier möglichen Alkohole beschrieben sind, die sich vom Hexahydrocymol ableiten, und deren Hydroxyl sich im Kern befindet, so ist hiermit die Möglichkeit gegeben, die Stellung der Hydroxylgruppe in einen ungesättigten Alkohol durch Ueberführung in einen gesättigten zu bestimmen. Als Material zur Prüfung der Methode diente das von Schimmel u. Co. hergestellte krystallisirte Terpineol, dem Wallach die Formel giebt

[1]) Ber. 26, 2558—2565.

$C.CH_3$
CH_2 CH
CH_2 CH_2
C
C_3H_7 OH

(Ann. **277**, 105). Die Reduction dieses Terpineols geschieht durch Jodwasserstoff und Zinkstaub. Der *Methyläther* des *Terpineols* (Siedep. 212° corr.) wird mit mäſsig concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) unter Eiskühlung geschüttelt. Das Jodhydrat wird mit Bisulfit- und Bicarbonatlösung gewaschen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und mit der zehnfachen Menge Eisessig versetzt. Darauf wird Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf. Nach der Entjodung wird Natronlauge zugesetzt und im Dampfstrom destillirt. Bei dieser Behandlung entstehen drei Producte: 1. Wird durch Jodwasserstoffabspaltung Terpineol regenerirt, das durch Kaliumpermanganat entfernt werden kann. 2. Wird Jod durch Wasserstoff ersetzt; es entsteht *Mentholmethyläther*. 3. Wird Jod durch die $OCOCH_3$-Gruppe ersetzt; es entsteht das Acetat des *Monomethylterpins*, das durch Destillation über Natriumkali zurückgehalten wird. Der Mentholmethyläther siedet bei 210°, riecht wie Terpineolmethyläther nach Cymol. Das Dihydroterpineol ist identisch mit dem tertiären Menthol, das aus dem Jodhydrat des Menthons entsteht. Denn wenn man den Dihydroterpineolmethyläther in das Bromid verwandelt und mit Chinolin destillirt, so resultirt Menthen (Siedep. 167,5°). Ferner entsteht aus dem Jodid des Aethers mit Silbercyanat in der Kälte und Kochen mit Natronlauge das Menthylamin, das identisch ist mit dem aus dem Jodhydrat des Menthens gewonnenen Menthylamin. Das Terpineol hat also die Hydroxylgruppe an derselben Stelle wie das tertiäre Menthol. — *Untersuchung des rohen Terpineols.* Das rohe Terpineol, das einen krystallisirten und einen nicht krystallisirten Antheil enthält, giebt Kohlenwasserstoffe von schwankendem Siedepunkt, z. B. 169 bis 170° und 172 bis 173°. Wenn die Bestandtheile des Terpineols sich nur durch geometrische Isomerie oder durch verschiedene Lage der doppelten Bindung unterscheiden, müſsten sie dasselbe Menthon vom Siedep. 167,5° liefern. Da dies nicht der Fall ist, muſs im Terpineol ein Bestandtheil sein, der bei der tertiären Natur desselben Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an dem mittleren Kohlenstoffatom der Isopropyl-



gruppe trägt. Letzteres ist unmöglich, da sonst im Terpin, aus dem die beiden Terpineole durch Wasserabspaltung entstehen, die beiden Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen müfsten. Das Terpindibromid wird sehr langsam beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub angegriffen unter Bildung von Reductionsproducten, Bromwasserstoffabspaltung und Acetatbildung. Solche Dibromide dagegen, wie Pinacondibromid, die die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen haben, geben mit Eisessig und Zinkstaub die beiden Bromatome unter Erwärmen und Bildung einer doppelten Bindung sofort ab. Das Terpin mufs also die zweite Hydroxylgruppe in der Carvomenthenstellung haben, und im rohen Terpineol mufs ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein. Den drei Substanzen kämen demnach in Uebereinstimmung mit **Wallach** folgende Formeln zu:

```
  CH3  OH              CH3               CH3  OH
    \ /                 |                  \ /
     C                  C                   C
    / \                //\                 / \
CH2    CH2        CH2     CH          CH2     CH2
 |      |          |      |            |       |
CH2    CH2        CH2     CH2         CH2     CH
    \ /               \ /                 \ //
     C                 C—OH                C
    / \                |                   |
C3H7   OH             C3H7                C3H7
```

Terpin — Krystallisirtes Terpineol von Schimmel u. Co. — Nicht isolirter Bestandtheil des rohen Terpineols

Bru.

A. **Stschukareff.** Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl[1]. — **Wallach** (JB. f. 1891, S. 763) ist der Ansicht, dafs Pinene nur 2 At. Brom addiren können. **Tilden** (Chem. Soc. J. 88, 882) dagegen fand, dafs Pinen ebenso wie Limonen vierwerthig sei; er bestimmte jedoch nur die Quantität des verbrauchten Broms, ohne zu berücksichtigen, wie dies Brom reagirte. Verfasser gelangt nach seinen Untersuchungen zu dem Schlusse, dafs bei Zuführung des Broms bis zur Entfärbung nur 1 Mol. Brom mit Pinen reagirt. Wenn dagegen überschüssiges Brom vorhanden ist, so treten zwei Brommoleküle in Reaction, wie schon **Tilden** beobachtet hat. In beiden Fällen scheidet sich Bromwasserstoffsäure aus; die Quantität derselben ist jedoch viel geringer als ein Molekül. Die Reaction kann also nicht so gehen, dafs mit dem zweiten Molekül Brom

---

[1]) J. pr. Chem. 47, 191—196.

Bromwasserstoff abgespalten wird. Hieraus schliefst Verfasser, dafs das Rechts-Terpen aus dem russischen Terpentinöl als ein vierwerthiger Kohlenwasserstoff sich mit 2 Mol. Brom zu verbinden fähig ist. Das entstehende Bromid ist sehr unbeständig und spaltet sofort einen Theil des Broms als Bromwasserstoff ab. *Bru.*

J. H. Long. Einige Versuche über amerikanisches Terpentinöl. II [1]). — J. H. Long fand im Verfolg seiner [2]) Untersuchungen über *amerikanisches Terpentinöl*, dafs frische Proben von unverfälschtem amerikanischem Terpentinöl ein Drehungsvermögen von — 34,828 bis + 29,581 zeigen. Die meisten Proben waren aus Producten verschiedener Pinusarten gemischt, die Hauptmenge stammte von Pinus australis, die Proben mit stark negativem Drehungsvermögen von Pinus palustris. Die ersten Fractionen zeigen stets ein höheres positives oder negatives Drehungsvermögen als die späteren. In einem Falle zeigte die erste von zwölf Fractionen $[\alpha]_D = + 50,35^0$ und die folgenden immer niedrigere Drehungsvermögen, die elfte $[\alpha]_D = + 13,68^0$ und die zwölfte $[\alpha]_D = - 13,20^0$. Der Einflufs des Lichtes auf ungetrocknete, demselben 50 Tage mit wenig Luft in verschlossenen Flaschen ausgesetzte Proben bewirkte eine Erhöhung des Drehungsvermögens, in einem Falle von 16,15 auf $17,08^0$. Dafs die Bildung von Sobrerol die Erhöhung des Drehungsvermögens bewirkte, ist unwahrscheinlich, da nur wenig Luft zugegen war. Durchleiten von trockener Luft von 20^0 erhöhte das Drehungsvermögen des amerikanischen Terpentinöls nur unbedeutend; längeres Durchleiten von Luft von 90^0 brachte eine erhebliche Erhöhung, in einem Versuche bei 55stündigem Durchleiten von 9,792 auf $13,557^0$ hervor. Die Einwirkung von Natrium bei höherer Temperatur unter Ausschlufs von Luft ergab keine Veränderung der Drehung der Destillate. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}.HCl$, eines Terpentinöls von $[\alpha]_D = + 15,607^0$ zeigte in einer Lösung von 95 proc. Alkohol das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 6,733^0$, und war dasselbe in verschiedenen, durch fractionirte Krystallisation getrennten Proben constant. Die Molekulardrehung des Terpentinöls ist fast doppelt so grofs, als die des Chlorhydrats. *Wt.*

L. Bouveault. Flüssiges Isomeres des Hydrocamphens [3]). — L. Bouveault erhielt durch Behandeln von flüssigem Terpenhydrochlorid (künstlichem Campher) mit Natrium in der Wärme

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 835; Amer. Chem. J. 7, 99—108. — [2]) Amer. Chem. J. 6, 1—9. — [3]) Compt. rend. 116, 1067—1070.



eine bei 148 bis 149° siedende, farblose Flüssigkeit von der Formel $C_{10}H_{18}$, welches sich als isomer mit dem bei 157 bis 158° siedenden Hydrocamphen erwies und von ihm vorläufig *Hydropinen* genannt wurde. *Wt.*

A. Etard. Sur les aldéhydes des terpènes[1]. Das verwendete Camphen wurde hergestellt durch 24 stündiges Digeriren des festen Pinenchlorhydrates mit überschüssiger Bleiglätte bei 110°. Man erhält so ein bei 45° schmelzendes und bei 156° siedendes Product, welches polarisirtes Licht nicht ablenkt. In Schwefelkohlenstofflösung vereinigt sich dieses Camphen mit 2 Mol. Chromylchlorid zu einer Verbindung $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$. Diese wird in der drei- bis vierfachen Menge Wasser aufgenommen und dem Gemenge Schwefelkohlenstoff oder Aether zugesetzt. Die sich bildenden harzigen Substanzen enthalten hauptsächlich Chromcamphenate. Der *Aldehyd* ($C_{10}H_{14}O$) wird durch Natriumbisulfit abgeschieden. Er ist fest (Schmelzp. 67°, Siedep. 220°), sieht aus wie Campher und rotirt auf Wasser. Silberlösung wird reducirt, an der Luft tritt allmähliche Oxydation zu einer Säure $C_{10}H_{14}O_2$ ein. Diese schmilzt bei 65°, siedet bei 263 bis 264°, ist löslich in heifsem Wasser. Ihre Mg-, Ba-, Ca-Salze sind löslich, ihre Pb-, Zn-, Cd-, Ag-Salze weifse Niederschläge. Sie ist ein Derivat der Propionsäure und es kommt ihr folgende Formel zu:

$$CH_3-C_6H_4-CH<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Chromylchlorid liefert sonst hauptsächlich Ketone. Andere Oxydationsmittel bilden aus Camphen Campher (Berthelot). Die Darstellung des Aldehydes des Pinens entspricht der des *Aldehydcamphens*. Dieser ist flüssig und weniger leicht zu reinigen; linksdrehend, reagirt mit Phenylhydrazin und Fuchsinlösung. *L. H.*

Bouchardat et Oliviero. Action de l'acide acétique et de l'acide formique sur le térébenthène[2]. — Verfasser untersuchten, in Fortsetzung der Arbeiten von Bouchardat und Lafont: „Ueber die Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Terpentinöl", den Einflufs, den wachsende Wassermengen auf Gemische von Essigsäure und Terpentinöl ausüben. Es wurde festgestellt, dafs im Allgemeinen die gleichen Verbindungen erhalten werden. Nur Borneol und Isoborneol konnten nicht nachgewiesen werden. Sämmtliche Verbindungen entstehen nach Zusatz von Wasser bedeutend langsamer. — Ameisensäure wirkt bei

---

[1]) Compt. rend. 116, 434—436. — [2]) Daselbst, S. 257—259.

Gegenwart von Wasser viel heftiger auf Terpentinöl ein. Es bildet sich eine gröfsere Menge Terpin, das nach Einwirkung von Essigsäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen wurde. *Mt.*

W. A. Tilden und M. O. Forster[1]) berichteten über die *Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen.* Sie erhielten durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Pinen das schon von Lextreit[2]) beschriebene *Pikrat*, $C_{10}H_{16} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, in durchsichtigen, strohgelben, bei 133° schmelzenden Tafeln, welche sich am Sonnenlicht tiefroth färben. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Aether und in siedendem Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen wird es unter Bildung von Camphen zersetzt. Beim Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak entsteht Pikramid und beim Erhitzen desselben mit Pyridin erhält man Camphen resp. Borneol. Durch alkoholische Kalilauge wird das Pikrat in das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{16} . H_6H_2(NO_2)_3OK$, übergeführt, welches platte, rothe Nadeln mit Bronzeglanz bildet und beim Erhitzen bis auf 150° sich unter Bildung von Camphen und etwas Borneol zersetzt. Ein diesem Kaliumsalz correspondirendes Natrium- oder Baryumsalz zu erhalten, gelang nicht. Eine Reihe weiterer Versuche ergab, dafs das Pinen nicht mit m-Dinitrobenzol, m-Nitrophenol, p-Nitrophenol, m-Dinitrophenol, Picrylchlorid, Pikraminsäure, pikrinsaurem Kalium, Trinitro-m-xylol und Tribromphenol reagirt, und ferner, dafs Pikrinsäure nicht auf Limonen, Dipenten und Camphen einwirkt. Schliefslich machen die Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs Naphtalin und aromatische Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen sich mit Benzolderivaten verbinden, wenn dieselben folgende Elemente enthalten: 1. Drei Nitrogruppen allein oder in Verbindung mit Hydroxyl, Chlor, Amid oder nicht mehr als einer Alkylgruppe. So verbindet sich Naphtalin mit Trinitrobenzol und Trinitrotoluol, aber nicht mit Trinitroxylol. 2. Zwei Nitrogruppen allein oder in Verbindung mit Hydroxyl oder Chlor oder in dem Thiophenring; dagegen wird der Einflufs der beiden Nitrogruppen sogar in Gegenwart der Hydroxylgruppe durch die Gegenwart der Amidgruppe, wie z. B. bei der Pikraminsäure, aufgehoben. 3. Die Stellung der Nitro- oder anderen Gruppen scheint, wenigstens was das Naphtalin anlangt, nicht von Einflufs zu sein, dagegen aber bei anderen Kohlenwasserstoffen das Resultat zu beeinflussen. So verbindet sich Phenanthren mit Pikrinsäure,

---

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 1388. — [2]) JB. f. 1886, S. 612 ff.; Compt. rend. **102**, 555.



aber nicht mit β-Trinitrophenol, und Dinitrochlorbenzol verbindet sich zwar mit Naphtalin und Phenanthren, aber nicht mit Anthracen. Hiernach scheint sich eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit einer Nitroverbindung nur in dem Falle zu bilden, wenn die Nitroverbindung mindestens zwei Nitrogruppen enthält.
Wt.

W. A. Tilden and S. Williamson. The Hydrocarbons Derived from Dipentene Dihydrochloride [1]). Das aus dem Rechts- und Links-Terpentin durch Einwirkung von feuchtem Chlorwasserstoff entstehende Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}2HCl$, ist identisch mit dem aus *Rechts-* oder *Links-Citren* oder aus dem inactiven *Dipenten* gebildeten Dihydrochlorid. Es wurde bisher angenommen, dafs der durch Abspaltung der Elemente des Chlorwasserstoffs daraus entstehende Kohlenwasserstoff wesentlich aus reinem Dipenten bestehe, doch erfordern die bei der Oxydation dieses Körpers entstehenden Producte (JB. f. 1888, S. 898) eine neue Untersuchung desselben. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern Rechts- und Links-Limonen und reines Dipenten weder Toluyl- noch Terephtalsäure. Das beim Erhitzen von Dipentendihydrochlorid mit Anilin erhaltene Product ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Hauptbestandtheil vielleicht Dipenten ist, das aber daneben noch grofse Mengen Cymol, Terpinen, Terpinolen und etwa 2,5 Proc. eines bei 155° siedenden Kohlenwasserstoffs der Methanreihe enthält. Die bei den früheren Versuchen erhaltene Toluylsäure rührt demnach nicht vom Dipenten her, sondern aus dem Cymol und zum Theil aus dem Terpinen, da letzteres bei der Oxydation mit Salpetersäure eine geringe Menge Toluylsäure bildet. *Bru.*

J. E. Marsh and J. A. Gardner. Researches on the Terpenes. III. The Action of Phosphoric Pentachloride on Camphene [2]). — Phosphorpentachlorid und Camphen wirken in der Kälte so auf einander ein, dafs ein Gemisch von *Camphenchlorhydrat* und einem Chlorphosphorsäurederivat der Formel $C_{10}H_{15}PCl_4$ entsteht. Durch Wasser geht das letzte über in zwei isomere Säuren $C_{10}H_{15}PO_3H_2$, in α- und *β-Camphenphosphonsäure.* Dieselben sind durch Natriumcarbonatlösung zu trennen. α-Säure aus Alkohol: $2C_{10}H_{15}PO_3H_2 + H_2O$; unlöslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, verliert bei 100° Wasser. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184°. Das Baryumsalz dieser einbasischen Säure ist fast unlöslich. β-Camphenphosphonsäure aus Alkohol

[1]) Chem. News 67, 80. — [2]) Daselbst, S. 298.

krystallisirt hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}PO_3H_2$. Dieselbe verliert bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° kein Wasser, ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Chloroform; Schmelzp. 170°, einbasisch. Die Camphenphosphonsäure hat das specifische Drehvermögen $[\alpha]_D = -60^0$, die β-Säure $[\alpha]_D = -71^0$. Erwärmt man das Gemisch von Phosphorpentachlorid und Camphen, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}PCl_3$. Diese giebt mit Natriumcarbonat ein Natriumsalz, $C_{10}H_{14}ClPO_2NaH + 5H_2O$, das Barymsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Die Säure ist ein Oel. Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung wird sie in *Chlorcamphenphosphonsäure*, $C_{14}H_{14}ClPO_3H_2$, umgewandelt; sie zersetzt sich bei 178°. Wird Camphen mit einem gröfseren Ueberschufs von Phosphorpentachlorid erhitzt und hydrolysirt, so entsteht neben der *Chlorcamphensäure* eine isomere Säure. Die Natriumsalze all dieser Phosphonsäuren geben beim Behandeln mit Brom Natriumphosphat und bromhaltige Camphenderivate. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert Chlorcamphenphosphonsäure Camphoylsäure, beim Schmelzen mit Pottasche eine kleine Menge flüchtiger Substanz. *Bru.*

Ph. Barbier [1]) berichtete über das Licaren. Wie er [2]) schon früher kurz mitgetheilt, verliert das Licareol als primärer ungesättigter Alkohol unter dem Einflufs von Essigsäureanhydrid bei 150° Wasser und geht dabei in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ über, welchen er als *Licaren* bezeichnet. Das Licaren ist eine sehr bewegliche, unter gewöhnlichem Druck zwischen 176 und 178° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, deren Dichte bei 0° 0,8445 beträgt. Es ist optisch activ und zwar rechtsdrehend; sein Drehungsvermögen beträgt bei 20,2° $[\alpha]_D = +7^0 51'$. Beim Behandeln mit Brom geht das Licaren in ein Gemisch eines festen und eines flüssigen *Tetrabromids* über; das feste Tetrabromid schmilzt bei 103 bis 104°. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Licaren Terpenylsäure und Essigsäure. Beim Sättigen einer essigsauren Lösung von Licaren mit trockenem Salzsäuregas und ebenso beim directen Behandeln von Licareol mit gasförmiger, trockener Salzsäure erhält man ein *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, welches optisch inactiv ist, unter 39 mm Druck bei 155° ungefähr siedet und eine Dichte von 1,0446 bei 0° besitzt. Beim Behandeln mit Nitrosylchlorid giebt das Licaren ein *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}(-Cl, -NO)$, welches

[1]) Compt. rend. 116, 993. — [2]) Daselbst 114, 674.

beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge das bei 72° schmelzende Nitrosolimonen oder Carvoxim liefert. Hiernach ist das Licaren in die Reihe der Limonene einzureihen. *Wt.*

Adolf Jolles. Ueber Entfärbungsversuche an Bernsteinöl [1]). — Das aus Bernsteinstückchen, die ihrer Kleinheit wegen nicht anderweitig verwendet werden, durch Destillation gewonnene Bernsteinöl ist syrupdick, schmutzig braun, widerlich riechend; es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Schwefel. Systematische Entfärbungsversuche ergaben, dafs verdünnte und concentrirte Mineralsäuren, sowie Alkalien die Entfärbung nicht bewirken, concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure bewirken tiefgehende Zersetzung. Auch Oxydationsmittel, sowie Thierkohle, Blutlaugensalzrückstände brachten die gewünschte Entfärbung nicht hervor. Wird Bernsteinöl für sich allein oder mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein hell gefärbtes Destillat, das nicht mehr unangenehm riecht und das durch Oxydationsmittel, wie Uebermangansäure, Chromsäure, gebleicht wird. In den höher siedenden Fractionen des Bernsteinöles ist ein keton- oder aldehydartiger Körper enthalten, der sowohl mit saurem schwefligsaurem Natrium, als auch mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung liefert. *Ld.*

Aetherische Oele.

W. Kerp. Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Oele [2]). — Der Aufsatz enthält Berichte über *ätherische Oele* des Handels, über diesbezügliche Patente, endlich über die auf dem Gebiete der ätherischen Oele ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen. *Ld.*

H. A. D. Jowett. The botany and chemistry of essential oils [3]). — Ein Aufsatz, welcher kurz das Vorkommen und die chemische Constitution der ätherischen Oele, gemäfs den neueren Untersuchungen, behandelt. *Ld.*

H. Hänsel. Mittheilungen über terpenfreie ätherische Oele [4]). — Die *terpenfreien*, *ätherischen Oele* bieten bei der Anwendung mannigfache Vortheile gegenüber den terpenhaltigen, sie verleihen das kräftigste und feinste Aroma, sind löslich in Sprit und ihre Haltbarkeit ist gröfser, als die der gewöhnlichen ätherischen Oele. *Ld.*

[1]) Dingl. pol. J. 288, 22. — [2]) Chemikerzeit. 17, 1131. — [3]) Pharm. J. 53, 6—10. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 533.

Marpmann. Untersuchung echter ätherischer Oele (sicilianischer Essenzen)[1]. — Marpmann machte darauf aufmerksam, dafs die *echten ätherischen Oele*, wie Citronenöl, Bergamottöl, Limettöl, Apfelsinenöl, Citronellöl, Pomeranzenöl in ihrem chemischen Gesammtverhalten eine grofse Uebereinstimmung mit verschiedenen Coniferenölen zeigen, so dafs eine genaue Trennung von echten und gefälschten Oelen recht schwierig ist. Nach seinen Untersuchungen dürfte für ein echtes, unverfälschtes ätherisches Oel 1. das specifische Gewicht, 2. die Rotation, 3. der Brechungsindex und 4. das Verhalten gegen Jodkaliumkrystalle mafsgebend sein. Da alle Terpene der Coniferen einen höheren Brechungscoëfficienten haben, so läfst sich aus dem Brechungsindex am leichtesten eine Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl nachweisen. Das Verhalten der verschiedenen ätherischen Oele gegen alkoholische Silberlösungen, gegen ätherische Ammoniaklösungen und gegen alkoholische Quecksilberchloridlösungen ergab keine sicheren Anhaltspunkte für ihre Reinheit oder Verfälschung. *Wt.*

Oliviero. Sur les carbures volatils de l'essence de valériane[2]. — Der im *ätherischen Baldrianöl* enthaltene Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ besteht aus zwei Verbindungen, welche beide bei 157 bis 158° sieden, die eine ist ein linksdrehendes *Camphen*, die andere *Linksterebenthen*, aufserdem findet sich darin noch ein schwach linksdrehendes *Citren*. *Ld.*

E. Spizzichino. Das ätherische Oel von Eucalyptus globulus[3]. — Aus dem *ätherischen Oele* von *Eucalyptus globulus* wurde durch fractionirte Destillation *Eucalyptol* dargestellt und dieses mit m-Nitrobenzaldehyd behandelt; das dabei entstehende *m-Nitrophenoleucalyptolmethan* ist ein gelbliches Pulver. *Ld.*

J. Bertram und H. Walbaum. Beitrag zur Kenntnifs der Fichtennadelöle[4]. — Unter dem Namen *Fichtennadelöl* kommen die ätherischen Oele der Nadeln und jungen Zapfen verschiedener Coniferen aus den Gattungen Pinus, Picea, Abies und Larix im Handel vor. Wegen mangelhafter Kenntnifs der Bestandtheile dieser Oele war man bisher für die Unterscheidung derselben von den Terpentinölen hauptsächlich auf den Geruchssinn angewiesen und es darf daher nicht Wunder nehmen, dafs häufig Fichtennadelöle verkauft werden, welche nichts anderes sind, als Terpentinöl, dem durch Destillation über Coniferennadeln oder

---

[1]) Pharm. Zeitg. 38, 466—467. — [2]) Compt. rend. 117, 1096—1097. — [3]) Chem. Centr. 64, I, 657. — [4]) Arch. Pharm. 231, 290—305.

durch geringen Zusatz echten Oeles Fichtennadelduft ertheilt wurde. Die Untersuchung von sieben verschiedenen Oelen von zweifelloser Abstammung und Reinheit ergab zunächst, dafs der eigentliche Träger des sogenannten „Tannenduftes" das *Bornylacetat* ist, welches fast alle Fichtennadelöle enthalten. Sämmtliche Resultate der durchgeführten Untersuchung sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	Abstammung	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Drehung 100 mm-Rohr	Bestandtheile
Edeltannenöl aus Nadeln	Abies pectinata	0,875	— 20° 40′	L-Pinen, l-Limonen, l-Bornylacetat, Sesquiterpen
Edeltannenöl aus jungen Zapfen	Abies pectinata	0,854	— 72°	L-Pinen und l-Limonen
Hemlocktannenöl (Spruce oil)	Abies canadensis	0,907	— 20° 54′	L-Pinen, l-Bornylacetat, Sesquiterpen
Fichtennadelöl	Picea vulgaris	0,888	— 21° 40′	L-Pinen, l-Phellandren, Dipenten, l-Bornylacetat, Sesquiterpen
Latschenkieferöl	Pinus pumilio	0,865	— 9°	L-Pinen, l-Phellandren, Silvestren, Bornylacetat, Sesquiterpen
Schwedisches Kiefernadelöl	Pinus silvestris	0,872	+ 10° 40′	R-Pinen, r-Silvestren (Bornylacetat ?)
Deutsches Kiefernadelöl	Pinus silvestris	0,886	+ 10°	R-Pinen, r-Silvestren (Dipenten ?), (Bornylacetat ?), Sesquiterpen

Es wurden auch einige *Ester* des *Borneols* dargestellt und untersucht. *Ld.*

Alfred C. Chapmann. The Essential Oil of Hops [1]. — Durch Destillation von 80 kg Hopfen mit Wasserdampf wurden 140 ccm Oel erhalten. Nach 11 Monaten etwa wurde dasselbe gereinigt. Zwischen 256 bis 261° destillirten etwa 40 ccm Oel über. Dasselbe ist ein Sesquiterpen, da es nach Analyse und Dampfdichte die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ hat. Die physikalischen Constanten sind folgende: Corrigirter Siedep. 261 bis 265°, Dichte bei 15° = 0,8987, bei 20° bezogen auf Wasser von 10° = 0,8955;

[1] Chem. News 68, 97.

das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 1,2^0$; Brechungsindex für die rothe Wasserstofflinie ist 1,4978; das specifische Brechungsvermögen 0,555. Ein unmittelbar nach der Destillation mit Wasserdampf untersuchtes Oel hatte einen niederen Siedepunkt und bestand aus einem niederen Terpen, einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil und wenig Sesquiterpen. *Bru.*

G. Bertrand. Sur la composition chimique de l'essence de Niaouli[1]). — Aus den Blättern des *Niaouli (Melaleuca viridiflora)* wird durch Destillation mit Wasser das *Niaouliöl* gewonnen; dasselbe ist blafsgelb und riecht dem Cajeputöl ähnlich, seine Dichte beträgt 0,922, es ist rechtsdrehend. Als Bestandtheile dieses Oeles wurden nachgewiesen: Ein rechtsdrehendes Terpen, Eucalyptol, ein Citren und ein Terpilenol. *Ld.*

G. Bouchardat. Présence du camphène dans l'essence d'aspic[2]). — Im Oel von Lavendula spica finden sich geringe Mengen eines bei 158° siedenden *Camphens* vor, dessen Drehvermögen $[\alpha]_D = + 29^0 10'$ beträgt. *Hz.*

G. Bouchardat. Sur l'essence d'Aspic (Lavandula spica)[3]). — Das *ätherische Oel* von *Lavandula spica* enthält *Linalol*, *Campher*, *Eucalyptol*, ein wenig *Borneol*, *Terpilenol*, *Geraniol*, ein *Terebenthen*, ein *Copahuven* und Spuren anderer unbestimmter Substanzen. *Ld.*

W. Markownikoff und A. Reformatsky. Bulgarisches Rosenöl[4]). — Den Hauptgegenstand der Untersuchung bildete das *Elanopten*. Die Trennung von dem im Rosenöl ebenfalls vorkommenden *Stearopten* geschieht durch Auskrystallisiren des letzteren bei etwa —55°. Verfasser sind der Ansicht, dafs Elanopten, für das der Name *Roseol* vorgeschlagen wird, ein Alkohol der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ sei mit einer doppelten Bindung. Die Gründe hierfür sind folgende. 1. Die Analyse stimmt für die Formel $C_{10}H_{20}O$. 2. Dieser Körper giebt eine Acetylverbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_{19}OCOCH_3$. Dieselbe besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch. Siedep. 235 bis 236°. 3. Die Molekularrefraction zeigt in der Formel des Roseols nur eine doppelte Bindung an. 4. 2 Mol. Brom werden addirt. 5. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht ein Glycerin der Zusammensetzung $C_{10}H_{19}(OH)_3$ vom Siedep. 240°. Specifisches Gewicht bei 0° = 1,0445, bei 20° bezogen auf Wasser von 0° = 1,0343. Dieses Glycerin bildet ein bei 215 bis 220°

---

[1]) Compt. rend. **116**, 1070—1073. — [2]) Daselbst **117**, 1094—1096. — [3]) Daselbst, S. 53—56. — [4]) J. pr. Chem. **48**, 296—314.

siedendes Triacetin. 6. Mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus $C_{10}H_{20}O$ kein Terpen. Die physikalischen Constanten des Roseols sind: Siedep. 224,7°; specifisches Gewicht bei 20° = 0,87846, bei 20° bezogen auf Wasser von 4° = 0,87498; dreht 3° 45′ nach links. Das Stearopten ist nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Fettreihe und hat die Formel $C_{16}H_{34}$. Siedep. 350 bis 380°, Schmelzp. 36,5 bis 36,8°. *Bru.*

J. Trapp. Ueber das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa [1]). — Anläfslich einer Mittheilung von F. Lüdtke [2]) über Vergiftungen mit *Cicuta virosa* erinnert Trapp an seine Untersuchungen über das *ätherische Oel* der *Wasserschierlingsamen*, die er im Jahre 1858 ausgeführt hat; es ergab sich, dafs dieses Oel dieselben Bestandtheile enthält wie das ätherische Oel von Cuminum Cyminum, nämlich *Cuminol* und *Cymol.* *Ld.*

E. Mesnard. Sur le parfum des Orchidées [3]). — Blüthen verschiedener *Orchideen* haben verschiedenen Geruch, aber auch Blüthen derselben Species riechen je nach der Tageszeit, im Licht oder Schatten, verschieden. Die Untersuchung hat nun ergeben, dafs die Blüthen der Orchideen keine besonderen, von anderen riechenden Blüthen verschiedene Einrichtungen aufweisen. Das ätherische Oel findet sich im Allgemeinen in den Epidermiszellen der inneren Fläche der Blumenblätter. In den Blüthen, welche in ihren Zellen viel fettes Oel enthalten, findet man in den Zellen der Aufsenfläche ätherisches Oel. Der gröfsere oder geringere Gehalt an Gerbstoffen in den Orchideenblüthen kann vielleicht die besonderen Verhältnisse der Bildung und Verschiedenheit der Riechstoffe dieser Blüthen erklären helfen. *Ld.*

R. Henriques. Regenerirter Kautschuk [4]). — Nach Mittheilungen von R. Henriques erfolgt die Verarbeitung der Gummiabfälle einmal in der Weise, dafs der Gummi feingemahlen, durch Sieben von den Stofftheilen getrennt und dann bei etwa 6 At. Druck gedämpft und eventuell zu Platten gewalzt wird. Nach einem zweiten Verfahren zerreifst man die Gummiabfälle zwischen cannelirten Walzen in Stücke von etwa 1 qcm Gröfse, kocht dann zur Zerstörung der Gewebstoffe mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wäscht die Masse mit sodahaltigem Wasser aus und trocknet sie. Dann wird sie feingemahlen und wie oben gedämpft. Die wichtigste Operation scheint das Dämpfen zu sein,

---

[1]) Arch. Pharm. **231**, 212—213. — [2]) Daselbst, S. 34. — [3]) Compt. rend. **116**, 526—529. — [4]) Chemikerzeit. **17**, 1266.

weil erst durch den Dämpfprocefs der *regenerirte Kautschuk* Elasticität gewinnt und walzbar wird. Wahrscheinlich stellt derselbe einen Devulcanisationsprocefs durch Oxydation dar, indem anzunehmen ist, dafs durch die Behandlung mit gespanntem Wasserdampf bei Gegenwart von Luft der Schwefel im regenerirten Kautschuk zu Schwefelsäure oxydirt und durch die stets anwesenden alkalischen Beschwerungsmittel gebunden wird. Die Analysen des regenerirten Kautschuks ergeben, dafs derselbe aus einer zwar von Gewebstheilen befreiten und wenig Vulcanisationsschwefel enthaltenden, im Uebrigen aber ziemlich unveränderten, geringclassigen Gummimischung besteht. *Wl.*

Karl Otto Weber. Die Fabrikation wasserdichter Kautschukstoffe [1]). — Bereits 1791 stellte Sam. Peal wasserdichtes Gewebe her vermittelst in Terpentinöl gelösten Kautschuks. Im grofsen Mafse wurde die Fabrikation wasserdichter Stoffe zuerst von Macintosh ausgeführt, der die Lösung von Kautschuk in Steinkohlenbenzin benutzte. Die Klebrigkeit dieser Stoffe wurde durch Vulcanisiren des Kautschuks durch Grodyear 1839 und Hancock 1841 beseitigt. Rohmaterialien. Fast ausschliefslich wird Parakautschuk angewendet, da derselbe sich für die Fabrikation wasserdichter Stoffe am besten eignet, jedoch ist der Preis sehr hoch. Oelsurrogate, die alle an Selbstzersetzung leiden, werden am besten durch regenerirten Kautschuk ersetzt. Abfälle werden mit 5 proc. Salzsäure in verbleiten Kammern mit directem Dampf gekocht und dann in einer Art Walkmaschine mit reinem fliefsendem Wasser gewaschen. Der Kautschuk bleibt in Form dünner Häutchen in der Walkmaschine. Nach dem Trocknen wird derselbe gewalzt. So regenerirter Kautschuk wird, da er vulcanisirt und deshalb nicht direct löslich ist, mit frischem verarbeitet. Das Gemisch löst sich in höheren Theerölen zu der erforderlichen weichen Masse. Sind viel Oelsurrogate in den Abfällen vorhanden gewesen, so bleiben in dem regenerirten Kautschuk geschwefelte Fettsäuren, die eine Selbstzersetzung herbeiführen. Zum Extrahiren dieser Fettsäuren dient ein Gemisch von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Benzol, das Kautschuk nicht löst. Die angewandten Oelsurrogate kommen in zwei Arten vor. Colzaöl, seltener Colzaöl mit Ricinusöl, wird mit 20 proc. Schwefelchlorür behandelt. Die so erhaltene Masse ist elastisch gegen Druck, besitzt aber fast keine Zugfestigkeit. Wesentlich verschieden hiervon sind Surrogate, die erhalten werden durch Behandeln

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 631—634.

gewisser ungesättigter Oele mit Schwefel. Ricinusöl eignet sich hierzu am besten. Dasselbe wird auf 250° erhitzt, dann vorsichtig unter guter Rührung mit 15 proc. Schwefelblumen versetzt. Das so erhaltene schwarzbraune Product besitzt fast keine Zugfestigkeit, ist aber bedeutend löslicher als das vorher beschriebene. Einer beschränkten Anwendung sind noch die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Petroleums und des Harzöles fähig. Was die Constitution der aus fetten Oelen gewonnenen Surrogate betrifft, so weifs man nur, dafs dieselben Glyceride und darum zersetzlich sind. Das bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhältliche *Isopren* ist ein Pentin, C_5H_8, das durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure ein Product liefert, das mit Kautschuk in allen Punkten übereinstimmt. Alle Producte der trockenen Destillation des Kautschuks sind polymere *Pentine*.

Bru.

Harze.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete[1]). H. Walliczek. Studien über die Membranschleime der vegetativen Organe officineller Pflanzen. — Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung sind: 1. Die häufig in der Blattepidermis vorkommenden Schleime sind einseitige secundäre Verdickungsschichten der unteren, selten der oberen Zellwand der Epidermiszellen und finden sich nicht in subepidermalen Zellen. Sie werden schon ursprünglich als echter Schleim angelegt. Häufig folgt auf die Schleimmembranen noch eine Verdickung in Form einer Celluloselamelle (Tilia-, Cassia- und Barosmaarten). Diese tertiäre Celluloseverdickung täuscht das morphologische Aussehen einer theilweise zwei- resp. mehrreihigen Epidermis vor. 2. Die *Membranschleime* entstehen durch Ausscheiden einer Schleimlösung seitens des Plasmas zwischen der primären Zellmembran und dem Plasma. Die Schleimlösung differenzirt sich allmählich zu Schichten, welche sich an die primäre Membran anlegen. Das Plasma wird hierbei gröfstentheils resorbirt. Niemals liegt der Primordialschlauch aufserhalb der Schleimschichten. 3. Die Schleimmembranen im Inneren vegetativer Organe werden im späteren Verlaufe theilweise wieder verflüssigt und verbraucht. 4. Der Schleim der Zellen von Althaea und anderen Malvaceen, der von Tiliaceen, Sterculiaceen, Rhamnaceen und Cacteen ist

---

[1]) Arch. Pharm. **231**, 313—320.

eine secundäre Verdickungsschicht der primären Zellwand, also Membranschleim. Er giebt weder im Momente der Entstehung, noch späterhin Cellulosereaction, ist also nach Tschirch's Definition echter Schleim. 5. Die Membranschleime sind keine Excrete. 6. Die Membranschleime sind keine Reservestoffe im engeren Sinne. 7. Die physiologische Bedeutung der Membranschleime der Blattepidermen und der Schleimzellen im Inneren vegetativer Theile, sowohl oberirdischer als unterirdischer, besteht höchst wahrscheinlich in Wasserspeicherung und Abgabe desselben zur Zeit des Bedarfes, d. h. bei eintretender Trockenheit, an das umgebende Gewebe. Darauf deutet auch namentlich ihr Vorkommen im epidermalen Wassergewebe, ferner bei Succulenten und anderen Pflanzen trockener Standorte. *Ld.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete [1]). A. Becheraz. Ueber die Secretbildung in den schizogenen Gängen. — Eine aus der Canalmutterzelle entstandene Zellgruppe bildet an der gemeinschaftlichen Berührungsstelle der Zellen einen Schleimbeleg, der die *resinogenen* Substanzen enthält und das Harz bildet. Die Harzgänge wachsen mit der Pflanze bis zur vollen Entwickelung, in der Schleimmembran der Secernirungszellen geht die Harzbildung schritthaltend vor sich. Der resinogene Beleg ist dort, wo er der Cellulosemembran anliegt, am dichtesten und wird nach dem Ganginneren zu lockerer. Das fertige Harz sammelt sich in der Canalmitte an. Ist hier eine gewisse Harzmenge abgelagert, so bildet sich an der Berührungsstelle von Harz und resinogenem Beleg ein hautartiges Gebilde, wahrscheinlich durch den anhaltenden Contact der beiden Substanzen. Bei der Gröſsenzunahme der Harzgänge werden die resinogenen Substanzen bis zur völligen Entwickelung des Secretcanals abgesondert, sie kleiden als Beleg entweder den Canal ganz aus, oder sind nur an einzelnen Stellen sichtbar. Schichtung wurde nur einmal beobachtet. Bezüglich der chemischen Vorgänge bei der Harzentstehung wäre es möglich, daſs das meistens vorhandene Phloroglucin mit der Genese des Harzes in Beziehung steht, der Beweis für eine solche Annahme ist aber noch zu erbringen. *Ld.*

A. Tschirch. Ueber die Bildung von Harzen und ätherischen Oelen im Pflanzenkörper [2]). — Die festen *Harze* lassen sich durch Verseifung zerlegen in aromatische Säuren und *Harzalkohole* oder *Resinole*. Von letzteren wurden bisher isolirt:

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 653—658. — [2]) Chemikerzeit. 17, Repert. 304.

Benzoresinol, $C_{16}H_{26}O_2$, *Resinotannol*, $C_{18}H_{20}O_4$, *Siaresitannol*, $C_{12}H_{14}O_3$, *Peruresinotannol*, $C_{18}H_{20}O_5$, *Storesinol*, $C_{12}H_{19}O$, *Galbaresinotannol*, $C_6H_{10}O$. Auch die *ätherischen Oele* bestehen nach Tschirch aus Estern oder Aethern von alkoholischen Verbindungen, die betreffenden Alkohole werden Oelalkohole oder *Oleole* genannt. Harze und ätherische Oele entstehen meist innerhalb einer schleimartigen Membranpartie und stehen zu dem in harzliefernden Organen stets angetroffenen Phlorytucin und zu den Gerbstoffen in Beziehung. Ein Theil der Resinole zeigt Gerbstoffreaction, weshalb der Name Resinotannol gewählt wurde. *Ld.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete [1]). F. Lüdy. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung. — Die Ergebnisse der Untersuchungen werden, wie folgt, zusammengefafst: Die *Sumatrabenzoë* ist in Aether löslich und giebt, damit gereinigt, 0,01 Proc. Asche; sie enthält, wie schon früher nachgewiesen, freie *Benzoësäure* und *Styrol*, ferner enthält sie: Spuren von *Benzaldehyd* und *Benzol*, circa 1 Proc. *Vanillin*, 1 Proc. *Zimmtsäurephenylpropylester*, 2 bis 3 Proc. *Styracin* und ein Gemisch von wenig *Zimmtsäurebenzoresinolester* mit viel *Zimmtsäureresinotannolester*; dieses Gemisch ist der Hauptbestandtheil der Benzoë. Neben freier Benzoësäure kommt auch wenig freie *Zimmtsäure* in der Sumatrabenzoë vor, der gröfsere Theil ist als Ester gebunden. Durch Verseifen des genannten Gemisches resultiren neben Zimmtsäure das weifse krystallisirende *Benzoresinol* und das amorphe braune *Resinotannol.* Vom Benzoresinol wurden folgende Derivate untersucht: die Kaliumverbindung, der Monomethyläther, der Monoäthyläther, der Isobutyläther. Salpetersäure erzeugt aus Benzoresinol ein stickstofffreies amorphes Oxydationsproduct, Brom liefert amorphe bromirte Derivate. Aus dem Resinotannol wurde die Kaliumverbindung und der Monoäthyläther dargestellt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Resinotannol *Pikrinsäure*, verdünnte Salpetersäure wirkt oxydirend und nitrirend. Brom liefert amorphe, bromhaltige Derivate. Bei der Reduction geht das Resinotannol in einen weifsen, unbeständigen Körper über. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure. Die von früheren Autoren angeführten Harze der Benzoë, welche in α-, β- und γ-Benzoresine getrennt wurden, erwiesen sich als ein Gemisch von wenig verseiftem mit stärker verseiftem Zimmtsäurebenzoresinol und Zimmtsäureresinotannol-

[1]) Arch. Pharm. 231, 43—95.

ester. Die Rinde von noch nicht angeschnittenen Bäumen von *Styrax Benzoin* Dryand. enthält Wachs, Phloroglucin, Zucker und eine Gerbsäure, die leicht durch Oxydation in ihr Phlobaphen übergeht. Da in der unverletzten Rinde keine Secretbehälter und kein Secret, dagegen viel Gerbstoff, besonders in den Rindenstrahlen, vorkommt, da in der Benzoë viel Resinotannol enthalten ist, das sich wie ein Gerbstoff verhält, da ferner die Harzbildung in den Rindenstrahlen anfängt, so ist es höchst wahrscheinlich, daſs die Benzoë aus dem Gerbstoff der Rinde entsteht, sich unter rückschreitender Metamorphose der Zellmembranen vermehrt und sich dann in lysigenen Räumen befindet; wachsen diese Räume stark an, so bilden sie Harzgallen. — An diese Arbeit knüpft E. Schmidt[1]) eine Notiz, welche die nicht ausführlich veröffentlichten Resultate einer Untersuchung der Sumatra-Benzoë von C. Denner bespricht. *Ld.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete[2]). F. Lüdy. Studien über die Siambenzoë. — Die Untersuchung hat folgende Resultate ergeben: Die untersuchte *Siambenzoë* enthielt 0,3 Proc. einer neutralen, fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die ein Benzoësäureester ist, dessen Alkohol nicht genau ermittelt werden konnte, ferner enthielt sie 0,15 Proc. Vanillin, freie Benzoësäure und 1,6 bis 3,3 Proc. holzige Verunreinigungen. Zur Hauptsache besteht die Siambenzoë aus einem Gemisch von *Benzoësäurebenzoresinolester* und *Benzoësäuresiaresinotannolester*. Das *Benzoresinol*, $C_{16}H_{26}O_2$, ist dem aus der Sumatrabenzoë analog. Das *Siaresinotannol* stimmt in seinen Reactionen mit dem Resinotannol der Sumatrabenzoë überein, hat aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_3$. Es wurden davon dargestellt eine Kaliumverbindung und ein Monoacetylderivat. Concentrirte Salpetersäure führt das Siaresinotannol in Pikrinsäure über, verdünnte Salpetersäure erzeugt ein phlobaphenartiges Oxydationsproduct. Das genannte Estergemisch bestand aus 38,2 Proc. Benzoësäure, 56,7 Proc. Siaresinotannol, 5,1 Proc. Benzoresinol. Weder freie noch gebundene Zimmtsäure konnte nachgewiesen werden. Aus den chemischen Untersuchungen über Sumatrabenzoë und Siambenzoë kann nicht geschlossen werden, ob beide von derselben Pflanze abstammen. *Ld.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete[3]). F. Lüdy. Ueber die Handelssorten der Benzoë und ihre Verwerthung. —

[1]) Arch. Pharm. 231, 95—98. — [2]) Daselbst, S. 461—480. — [3]) Daselbst, S. 500—531.

Das untersuchte reine *Sumatra-Benzoëharz* besteht aus 7,4 Proc. Zimmtsäurebenzoresinolester und 92,6 Proc. Zimmsäureresinotannolester; es ist daher ein geeignetes Material zur Darstellung der Zimmtsäure. Bei der Verarbeitung der Sumatra-Benzoë lassen sich aufser der Zimmtsäure noch erhebliche Mengen von Vanillin, Benzoësäure und Pikrinsäure darstellen. Aus der *Siambenzoë*, resp. aus dem *Siaresinotannol* wurde durch Oxydation ein Phlobaphen erhalten; dadurch ist der Zusammenhang zwischen Harzen und Gerbstoffen erwiesen. Die Benzoësäure wird aus der Siambenzoë zweckmäfsig durch Verseifen mit Natronlauge dargestellt, das Kalkverfahren liefert geringere Ausbeute. Die bisher für Benzoë gefundenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen stimmen nicht gut überein, der Grund liegt wohl darin, dafs zu verdünnte Lauge verwendet und zu kurze Zeit erhitzt wurde. Von *Penangbenzoë*, die jetzt nicht am Markte ist, wurden drei Sorten untersucht, eine enthielt Benzoësäure und nur eine geringe Spur Zimmtsäure, die zweite nur Zimmtsäure, die dritte viel Zimmtsäure und wenig Benzoësäure. Die *Palembangbenzoë* enthält nur Benzoësäure und eignet sich wegen ihres geringen Preises besonders zur Darstellung der Benzoësäure. *Ld.*

E. Hirschsohn. Ueber Galbanum [1]). — Das jetzt im Handel vorkommende *Galbanum* verhält sich gegen Reagentien und Lösungsmittel anders, als die früher in den Handel gelangten Sorten, es stammt daher wohl von einer anderen Pflanze her. Nach dem Verhalten gegen Reagentien kann man vier Sorten von Galbanum unterscheiden. *Ld.*

Max Bamberger. Zur Kenntnifs der Xanthorrhoeharze [2]). — Das gelbe Harz von Xanthorrhoea hastilis Sm. hat die Säurezahl 133 (ungenau), die Verseifungszahl 220 bis 225 (ungenau), die Jodzahl 89, die Methylzahl 28,27 und 27,66 (für Rohharz), 34,73 (für gereinigtes Harz). 1700 g wurden in 5 Liter 95 proc. Alkohol gelöst. 100 g ungelöster Rückstand erwies sich als Rinde. Der Alkohol wurde durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Dann wurde filtrirt und 14 Mal mit heifsem Wasser ausgewaschen, was keine Erschöpfungen der in Wasser löslichen krystallinischen Substanz ergab. Deshalb wurde das Harz in 3 proc. Kalilauge gelöst, Schwefelsäure zugegeben, das Harz abfiltrirt und die krystallinische Substanz aus der Lösung durch Ausäthern gewonnen, daraus wurden dann Benzoësäure, Zimmtsäure und Vanillin durch

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 353—356. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 333—343.

Chloroform entfernt, der unlösliche Theil erwies sich als p-Cumarsäure. Sie beträgt 10 Proc. des Harzes. In dem in Chloroform löslichen Theile konnte p-Oxybenzaldehyd nachgewiesen werden. Beim rohen Harz von Xanthorrhoea australis beträgt die Jodzahl 105,5; die Methylzahl 60,3 (roh) und 71,12 (gereinigt); die Carbonylzahl 0,97. Es enthielt 2 Proc. p-Cumarsäure, Zimmtsäure und Benzoësäure konnten darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber Vanillin und p-Oxybenzaldehyd. *v. Lb.*

Glucoside.

Th. R. Fraser and J. Tillie. Arrow-poison of the Wa Nyika and other tribes of East Equatorial Africa [1]). — Das von den Wa Nyika, Wa Kamba, Wa Gyriama und anderen afrikanischen Stämmen gebrauchte *Pfeilgift* wird aus dem Holz einer *Acokanthera* durch Extraction bereitet. Sowohl in dem Pfeilgift, als in dem Acokantheraholz wurde ein giftiges Glycosid von der Zusammensetzung $C_{30}H_{52}O_{14}$ gefunden, dessen pharmakologische Wirkung eingehend studirt wurde. *Ld.*

Orazio Modica. Azione e transformazioni dell' esculina nell' organismo [2]). — Versuche an Thieren und am Menschen über die *Wirkung* und *Umwandlung* des *Aesculins* im Organismus ergaben, dafs *Aesculin* und *Aesculetin* wirkungslos sind, dafs Aesculin im Organismus gespalten wird in Zucker und Aesculetin, das in *Aesculetinsäure* übergeht. Ein sehr kleiner Theil des eingeführten Aesculins wird durch den Harn ausgeschieden, der Rest als Aesculetinsäure. *Ld.*

W. K. J. Schoor. Anemonin und sein Vorkommen [3]). — Ein von Merck dargestelltes krystallinisches *Anemonin* war nach der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ zusammengesetzt, dasselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 152° und geht bei der Oxydation in *Anemonsäure* über. Es wurden zahlreiche Ranunculaceen untersucht, in allen fand sich Anemonin. Das Anemonin ist ein Herzgift, welches die Functionen des Centralnervensystems vernichtet und unter Krämpfen und Lähmungserscheinungen den Tod herbeiführt. *Ld.*

Masson. Die wirksamen Bestandtheile der Bryoniawurzel [4]). — Das nach einem neuen Verfahren aus der Bryoniawurzel dar-

---

[1]) Pharm. J. 52, 937—939. — [2]) Ann. chim. farm. 17, 12—19. — [3]) Chem. Centr. 64, II, 60; nach Maandbl. nat. 18, 23—40. — [4]) Chem. Centr. 64, I, 845—846; nach J. Pharm. Chim. 27, 300—307.

gestellte und gereinigte *Bryonin* ist ein weißes, amorphes, bitter schmeckendes Pulver von der Zusammensetzung $C_{34}H_{24}O_9$. Es ist optisch activ, $[\alpha]_D = + 41,25$, und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten in Glycose und ein Harz, *Bryogenin*, $C_{28}H_{19}O_4$. Das *Bryoniaharz*, *Bryoresin*, ist eine amorphe, rothe Substanz von der Zusammensetzung $C_{37}H_{34}O_{18}$. *Ld.*

P. C. Plugge. Beitrag zur Kenntniß des Cerberins [1]). — Plugge hat das zuerst von de Vry [2]) aus den Samen von *Cerbera Odollam Gaertn.* dargestellte *Cerberin* näher untersucht. Dasselbe scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen ab, die bei 191 bis 192° schmelzen, schwer in Wasser, dagegen leicht in Weingeist, Amylalkohol und Chloroform löslich sind. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_{27}H_{40}O_8$. Das Cerberin zeigt folgende charakteristische Reactionen: 1. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt Gelbfärbung ein. 2. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cerberin orangeroth, dann gelb, nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit violett und blau, diese Färbungen treten meist neben einander auf, so daß die Flüssigkeit ein charakteristisches polychromes Aussehen hat. Diese Reaction wird beschleunigt und zuweilen auch etwas abgeändert durch Zusatz kleiner Quantitäten von Phenolen oder Aldehyden. Das Cerberin ist ein Glycosid, es wird beim Erhitzen in alkoholischer Lösung gespalten, wobei Zucker und eine citronengelbe, amorphe Substanz, das *Cerberetin*, $C_{19}H_{26}O_4$, entstehen. Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, daß das Cerberetin ein besonderes, von *Tanghinin* und *Thevetin* verschiedenes Glycosid ist. *Ld.*

W. von Schulz. Ueber ein Glycosid aus Chionanthus virginica [3]). — Aus der Rinde von *Chionanthus virginica* wurde ein krystallinisches Glycosid, *Chionanthin*, erhalten, das nach der Formel $C_{22}H_{28}O_{10}$ zusammengesetzt ist und durch verdünnte Säuren in Dextrose und einen rothbraunen, harzigen Körper gespalten wird; es weicht in seinem Verhalten von den Saponinsubstanzen sehr ab. *Ld.*

N. P. Krawkow. Verschiedenartige Chitine [4]). — Verfasser untersuchte das Chitin [5]) von Krebsen, Insecten, Myriapoden, Spinnen, Würmern und Cephalopoden. Chemisch reines *Chitin*

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 10—34. — [2]) JB. f. 1866, S. 697. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 579—581, 593—595. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 209—210; Zeitschr. f. Biol. 29, 177—198. — [5]) JB. f. 1878, S. 929.

wurde auf folgende Art dargestellt. Kalksalze enthaltende Chitingebilde wurden vorerst mit schwacher Salzsäure behandelt, dann mit 20proc. Kalilauge gekocht. Wenn das Pigment nicht aufgelöst wurde, erfolgte die Entfärbung durch Bearbeitung mit Kaliumpermanganat, Kochen mit schwacher Salzsäure und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether. Das so erhaltene farblose Chitin wurde getrocknet, fein zerrieben und vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure unter starker Abkühlung gelöst. Hierauf wurde die farblose Lösung in der Kältemischung mit Wasser versetzt und der dadurch entstandene schneeweiſse Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. — Das Chitin unterscheidet sich von der Cellulose dadurch, daſs es in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich ist, daſs es mit Säuren Glucosamin abspaltet und keinen der Alkoholgährung fähigen Zucker liefert. Das Chitin ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 70,6^0$. Mit der Lösung von Jod in Jodkalium färbt es sich braunroth, und diese Färbung geht bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink in Blau oder Violett über. Durch Methyl- und Gentianaviolett wird das Chitin rosa gefärbt. Die Farbenreactionen des Chitins stellen es also mehr einem pathologischen Product, dem Amyloid, als der Cellulose nahe. Das Chitin verbindet sich so energisch mit Jod, daſs es letzteres aus seinen Verbindungen mit Kohlenhydraten austreibt. Blaue Jodstärkelösung wird durch Chitin entfärbt, während dieses braunroth wird. — Mit Hülfe der Jodreaction hat Verfasser die Chitingebilde verschiedener Thiere untersucht und gefunden, daſs dieselben nicht bei allen Thieren und selbst nicht in verschiedenen Entwickelungsstadien oder in verschiedenen Körpertheilen ein und desselben Thieres identisch sind. Die Chitinsubstanzen sind sonach sehr mannigfaltig, und der Begriff Chitin entspricht nicht einer einzelnen chemischen Verbindung, sondern einer umfangreichen Gruppe, ähnlich den Proteïnkörpern, Fetten, Kohlenhydraten. Die Chitine sind als Amine verschiedener Kohlenhydrate [1]) anzusehen, und man wird zwischen Cellulosechitin, Glycogenchitin etc. zu unterscheiden haben. Sie geben mit Jod ihren Stammsubstanzen sehr ähnliche Farbenreactionen und können deshalb mit diesen leicht verwechselt werden. *O. H.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Ueber Datiscin und seine Spaltungsproducte [2]). — Die Untersuchungen über das aus den Blättern von *Datisca cannabina* dargestellte *Datiscin* haben folgende Resultate ergeben: 1. Das bei 130° getrocknete Datiscin

[1]) JB. f. 1881, S. 1055. — [2]) Ann. Chem. 277, 261—276.

hat die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + H_2O$. 2. Das lufttrockene Präparat $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$. 3. Der Datiscinzucker besteht aus *Rhamnose*. 4. Das *Datiscetin* schmilzt bei 237° und hat die Formel $C_{15}H_{12}O_6$. 5. Das Molekulargewicht des Datiscetins ist 273 (berechnet 288). 6. Das Bleisalz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}PbO_6$. Das Datiscetin ist demnach zweiwerthig. 7. Mit schmelzendem Kali liefert Datiscetin Salicylsäure. 8. Mit Salpetersäure je nach der Concentration giebt Datiscetin Pikrinsäure resp. Nitrosalicylsäure. 9. Datiscetin enthält Methoxylgruppen. 10. Datiscetin liefert beim Destilliren über Zinkstaub wahrscheinlich Methylendiphenylenoxyd. 11. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure liefert Datiscetin einen Körper $C_{13}H_8O_6$, vermuthlich ein *Tetraoxyxanthon* vom Schmelzp. 260°. *Ld.*

H. Kiliani. Ueber einige Derivate des Digitogenins [1]. — Nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen schien es wahrscheinlich, dafs *Digitonin*, *Digitogensäure* und *Digitsäure* das gemeinsame einwerthige Radical $C_9H_{15}O_2$ enthalten; diese Annahme erwies sich aber durch die von Kiliani angestellten Untersuchungen als irrig. Nach ihrem Verhalten enthält die Digitsäure weder eine Aldehyd- noch Ketongruppe, sie ist eine gesättigte Verbindung und gehört zu den hydrirten Verbindungen mit ringförmiger Verkettung der Kohlenstoffatome. Da nur der Benzolkern in Frage kommen kann, so ergiebt sich der Schlufs, dafs die Digitsäure, das Digitogenin und dessen sonstige Derivate den Terpenen nahe stehen. Durch Oxydation der Mutterlauge von der Darstellung der Digitsäure wird eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$ erhalten, die möglicher Weise mit der Isopyrocamphersäure identisch ist. Digitogensäure wird durch Einwirkung von Natriumamalgam in *Desoxydigitogensäure*, $C_{14}H_{22}O_3$, verwandelt; durch Kochen mit Kalilauge liefert die Digitogensäure zwei Säuren, nämlich *Digitosäure*, $C_{13}H_{20}O_8$, und *Hydrodigitosäure*, $C_{13}H_{22}O_3$. Durch Oxydation mit Permanganat liefert die Digitosäure reichlich Digitsäure. *Ld.*

H. Kiliani. Ueber die Darstellung von reinem Digitonin [2]. — Wird das rohe Gemenge der Digitalisglycoside in möglichst wenig kochendem 85 proc. Alkohol gelöst, so scheiden sich zuerst farblose Nadeln, dann Wärzchen aus. Beide Krystallisationen sind Digitonin. Löst man dieses Rohdigitonin in möglichst wenig kochendem 85 proc. Alkohol und stellt man die Lösung sofort in ein 45° warmes Wasserbad, so scheidet sich, wenn man einige

---

[1] Arch. Pharm. 231, 448—460. — [2] Daselbst, S. 460—461.

Krystalle von Digitonin in die Lösung wirft, das *Digitonin* in lockeren Krusten ab, die durch Waschen mit 85 proc. Weingeist sehr leicht gereinigt werden können. *Ld.*

N. Kromer. Ueber das Glycosid der Ipomoea pandurata M.[1]). — Die Wurzel von *Ipomoea pandurata* enthält ein in Aether unlösliches Glycosid, *Ipomoeïn*, $C_{78}H_{132}O_{36}$, welches von den bekannten Convolvulaceenglycosiden verschieden ist. Basen spalten dasselbe in eine flüchtige Säure der Formel $C_5H_8O_2$ (β-Methylcrotonsäure?) und *Ipomeïnsäure*, $C_{34}H_{62}O_{18}$. Diese ist einbasisch und hat den Charakter einer Glycosidsäure, Mineralsäuren spalten sie in *Ipomeolsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$, und Zucker. Die Ipomeolsäure ist einbasisch. Bei der Oxydation des Ipomoeïns mit Salpetersäure entsteht eine Sebacinsäure und eine Valeriansäure. *Ld.*

G. de Laire und F. Tiemann. Ueber Iridin, das Glycosid der Veilchenwurzel[2]). — Aus den Wurzelknollen von *Iris florentina* wurde ein neues Glycosid, das *Iridin*, $C_{24}H_{26}O_{13}$, dargestellt; dasselbe krystallisirt in weifsen, bei 208° schmelzenden Nadeln, löst sich kaum in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es gespalten nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_8.$$

Die neben dem Traubenzucker abgespaltene Verbindung, welche gut krystallisirt, wird *Irigenin* genannt. Aus dem Irigenin wurden dargestellt: Monocetyl-, Diacetyl- und Dibenzoylirigenin. Durch Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird das Irigenin gespalten in Ameisensäure, *Iridinsäure*, $C_{10}H_{12}O_5$, und ein Phenol, $C_7H_8O_4$, *Iretol* genannt. Auf Grund der bisher angestellten Versuche wird der Iridinsäure die Constitutionsformel $C_6H_4(OCH_3)_2(OH)(CO_2H)$ gegeben. Durch Abspalten von Kohlensäure aus der Iridinsäure entsteht ein Phenol, das *Iridol*, $C_9H_{12}O_3$. Das *Methyliridol* geht beim Oxydiren mit Permanganat in Trimethylgallussäure über. Die Constitution des Iridols wird durch folgende Formel ausgedrückt:

CH₃ — Benzolring mit CH_3 oben, H_3CO links, OH rechts, $O.CH_3$ unten

Die Iridinsäure ist carboxylirtes Iridol, ihr entspricht nach den angestellten Versuchen die Formel:

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 1—5, 17—21, 33—38. — [2]) Ber. 26, 2010—2044; Compt. rend. 117, 438—444.

```
          CH2.CO2H
          /  \
         |    |
    H3CO  \  /  OH
           OCH3
```

Das *Iretol* ist der Monomethyläther eines Tetroxybenzols. Es liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam Phloroglucin, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Tetroxybenzol 1.2.3.5 und zeigt die Eigenschaft der Tautomerie, weshalb es je nach den Umständen nach der einen oder anderen der folgenden Formeln reagirt:

```
        C.OCH3                    C.OCH3
  HO.C//  \C.OH             HOC//  \CO
     |     |
   HC\\   /CH               H2C\   /CH2
       C.OH                      CO
```

Wird eine Lösung von Iretol in Methylalkohol mit Methyljodid und Natriummethylat erhitzt, so entsteht *Tetramethyliretol*, welches beim Schmelzen mit Aetzkali Ameisensäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure liefert. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Tetramethyliretol wird *Dihydrotetramethyliretol* erhalten. Wird eine wässerige Lösung von Tetramethyliretolnatrium mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen aus zwei Molekülen das *Dehydro-di-tetramethyliretol*. *Pentamethyliretol* wird erhalten durch Erhitzen von Tetramethyliretolnatrium in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl. Analog dem Tetramethyliretol wurde auch die entsprechende Aethylverbindung erhalten. *Monomethyliretol* wurde erhalten, indem man eine Lösung von Iretol in Methylalkohol bei 0° mit Salzsäuregas sättigte und mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen liefs, dann mit Eiswasser verdünnte, mit Calciumcarbonat neutralisirte und mit Aether ausschüttelte. Wirkt auf die Alkaliverbindungen des Monomethyliretols Jodmethyl ein, so entsteht nicht der normale Permethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols, sondern es entstehen, indem die Methylirung am Benzolkern erfolgt, Polymethylderivate des Methyliretols, welche den schon beschriebenen analog constituirt sind. Die Formel des Irigenins kann aufgelöst werden in $C_{18}H_{14}O_6(OH)_2$ und die des Iridins in $C_{18}H_{14}O_6(OC_6H_{11}O_5)(OH)$. Iridin und Irigenin werden beim Kochen mit Wasser, rascher beim Auflösen in alkalischen Laugen hydrolysirt; die hydrolysirten Producte konnten bisher nicht rein erhalten

werden, aber aus der Zusammensetzung der Kalium- und Natriumverbindungen ergiebt sich, dafs dem ersten Product der Hydrolyse des Iridins die Formel $C_{24}H_{25}O_{11}(OH)_3$ und dem ersten Producte der Hydrolyse des Irigenins die Formel $C_{18}H_{14}O_5(OH)_4$ zukommt. Aus dem Verhalten des Irigenins folgt, dafs in demselben der Iridinsäuretheil und der Iretoltheil nicht ätherartig durch Sauerstoff, sondern durch eine Kette von Kohlenstoffatomen zusammengehalten werden. Durch Hydrolyse des Irigenins einerseits und durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Iretol andererseits wird derselbe Aldehyd des Iretols erhalten. Alle bisher gemachten Beobachtungen stützen die für das hydrolysirte Irigenin abgeleitete Formel:

$$(H_3CO)_2(HO)C_6H_2.CH_2.CO.CO.C_6H_2(OCH_3)(OH)_3.$$

Auch für das Irigenin und für das Iridin haben de Laire und Tiemann Constitutionsformeln aufgestellt. Iridin und Irigenin sind wie die Zucker Kohlenhydrate, es könnte auf den ersten Blick möglich erscheinen, dafs sie in der Pflanze aus Zucker einfach durch Wasserabspaltung entstehen, in Wirklichkeit können aber die im pflanzlichen Organismus erfolgenden Processe nicht so einfach sein, denn zum Aufbau des Moleküls z. B. der Iridinsäure sind andere Reactionen als blofse Wasserabspaltung nothwendig. *Ld.*

E. Klimenko und J. Bandalin. Ueber die Zersetzungsproducte der trockenen Destillation des Jalappins[1]. — Bei der *trockenen Destillation des Jalappins* wird eine rothbraune, brenzliche, dickflüssige Flüssigkeit erhalten, aus der Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure abgeschieden wurden. *Ld.*

J. Herzig u. Th. v. Smoluchowski. Ueber die Formel des Quercitrins[2]. — Aus einer Reihe Analysen von sorgfältig gereinigtem *Quercitrin* nach Kopfer glauben Verfasser die Formel desselben als $C_{21}H_{22}O_{12}$ bestimmen zu können, so dafs die Zersetzung des Quercitins in Quercetin und Rhamnose gemäfs der Gleichung:

$$C_{21}H_{22} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6$$

stattfindet. *Ldt.*

Wachs Rudolph. Vergleichende Untersuchung des Quercitrins und der ihm ähnlichen Verbindungen[3]. — Bei dieser Untersuchung wurden verglichen Quercitrin, gelbfärbende Körper aus den Blüthenknospen von Sophora japonica, aus dem Kraute

[1]) Ber. 26, Ref. 591. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 53—55. — [3]) Pharm. Post 26, 529—530; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 50—51.

der Viola tricolor, ferner solche der entwickelten Blätter von Aesculus hippocastanum, von Thuja occid. und aus den Blüthenknospen von Caparis spinosa. Diese Farbstoffe zerfallen in zwei Gruppen, einerseits entspricht dem Quercitrin das *Kastanien-Quercitrin*, andererseits das Sophorin dem *Viola-Quercitrin* und *Kapern-Quercitrin*; *Thujin* hingegen steht zwischen beiden Gruppen. Das Spaltungsproduct des Thujins, das Thujetin, ist wesentlich von den Quercetinen verschieden. Für Quercitrin ergab sich die Formel $C_{21}H_{20}O_{11}$, für Kastanien-Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12}$. Bei den oben genannten Gruppen sind die bei der Hydrolyse gewonnenen Spaltungsproducte mit Quercetin identisch oder isomer, oder entsprechen der Formel $C_{15}H_{10}O_7$, nur das Kapern-Quercitrin scheint der Formel $C_{15}H_{12}O_7$ zu entsprechen. Bei der Hydrolyse zerfällt Quercitrin in Isodulcit und Quercetin, das Sophorin in Isodulcit, Glucose und Sophoretin. Die Isodulcite, wie sie bei der Hydrolyse aus Quercitrin von Quercus tinct. und Viola tricolor entstehen, sind kurz säulenförmige Krystalle des klinorhombischen Systems, die Krystalle des Sophorinzuckers sind rosettenförmig angeordnete Tafeln. Bei Viola tricolor, Sophora, Caparis spinosa und Thuja ist Isodulcit von gährungsfähiger Glucose begleitet. Die bei der Hydrolyse der verschiedenen Quercitrinkörper entstehenden Zuckermengen sind ungleich. *Tr.*

L. Marchlewski. Die Constitution von Rubiadinglucosid und Rubiadin[1]). — Das Rubiadinglucosid ist ein Anhydrid von 1 Mol. *d-Glucose* und 1 Mol. *Methylpurpuroxanthin (Rubiadin)*[2]). Es entsteht beim Kochen von Krappextract mit verdünnter Säure wahrscheinlich durch theilweise Hydrolyse eines complexeren Glucosides mit 2 Mol. Glucose an 1 Mol. Methylpurpuroxanthin. Daher mufs es ein Phenolhydroxyl in freiem Zustande enthalten, was durch die Bildung dunkelrother Kalium- und Baryumsalze bestätigt wird. Auch kann eine Acetalbindung zwischen dem Aldehydradical der Glucose und den zwei Hydroxylen des Rubiadins schon wegen der Metastellung der beiden letzteren nicht angenommen werden. Andererseits enthält das Rubiadinglucosid kein Aldehydradical; denn es reagirt nicht mit Phenylhydrazin[3]). Auf Grund dieser Erwägungen besitzt folgende Constitutionsformel für das Rubiadinglucosid die gröfste Wahrscheinlichkeit:

$$CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH(.CHOH)_2.CH}_{O}.O.C_6H_2OH:(CO)_2:C_6H_3.CH_3.$$

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1137—1142. — [2]) Daselbst, S. 969. — [3]) Vgl. JB. f. 1889, S. 2042, 2044.



In dieser Formel ist provisorisch das vierte Kohlenstoffatom des Glucoserestes als solches angenommen, das mit dem ersten die Anhydridbindung eingeht; zu ermitteln ist ferner noch, welches Hydroxyl des Rubiadins die Bindung eingeht, sowie die Stelle des Methyls. d-Glucose ist in den natürlichen Glucosiden anscheinend immer als Anhydrid eines siebenwerthigen Alkohols vorhanden; wenigstens reagiren *Arbutin* und *Salicin* ebenso wenig mit Phenylhydrazin wie das Rubiadinglucosid. — Bezüglich des Rubiadins wurde früher gezeigt, dafs es ein methylirtes Purpuroxanthin[1]) ist. Davon sind der Theorie nach sechs isomere Formen möglich; nimmt man aber an, dafs das Rubiadin sich von demselben 2-Methylanthracen ableite, wie Emodin, Chrysophansäure etc., so bleiben noch drei Möglichkeiten übrig, indem das Methyl entweder die Stelle 2 im hydroxylirten Benzolkern, oder eine der beiden analogen Stellen im nichthydroxylirten Benzolkern einnehmen kann. Eines dieser Methylpurpuroxanthine, nämlich die Verbindung

```
          CH:CH.C—CO—C.COH:CH
          |     ||    ||    |
$CH_3$.C : CH . C—CO—C . CH : COH
```

hat der Verfasser synthetisch dargestellt, indem er nach der Methode von Noah[2]) p-Methylbenzoësäure mit m-Dihydroxybenzoësäure condensirte. Das *synthetische Methylpurpuroxanthin* gleicht dem Rubiadin vollständig in der Krystallform, der Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol, dem Absorptionsspectrum in alkoholischer, alkalischer und schwefelsaurer Lösung. Doch sind beide bestimmt verschieden; denn das synthetische Product schmilzt bei 267°, das Rubiadin bei 290°. Die synthetische Verbindung ändert ihren Schmelzpunkt nicht, wenn sie in ihr *Acetylderivat*, das aus Benzol in blafsgelben Nadeln krystallisirt, übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden wird. Im Rubiadin mufs also das Methyl einen der beiden anderen möglichen Plätze einnehmen. *O. H.*

L. Marchlewski. Zur Constitution der Glucose und der Glucoside[3]). — An vorstehende Mittheilung anknüpfend bemerkt Verfasser, dafs er jetzt für die Formulirung der natürlichen und künstlichen Glucoside der Skraup'schen Glucoseformel[4]) den Vorzug giebt. Diese enthält am zweiten Kohlenstoffatom kein Hydroxyl, wodurch es erklärlich werde, dafs die Glucoside nicht wenigstens *ein* Phenyl-

[1]) JB. f. 1874, S. 487; f. 1886, S. 1662. — [2]) Ann. Chem. 240, 265. — [3]) Ber. 26, 2928—2930. — [4]) JB. f. 1889, S. 2045.

hydrazinderivat geben. Auch Natriumglucosat in concentrirter wässeriger Lösung giebt mit Phenylhydrazin kein Glucosephenylhydrazon, woraus zu schliefsen wäre, dafs die Glucosate ebenso constituirt seien, wie die Glucoside. Für die Glucose selbst werden die Formeln von Tollens[1]) und Skraup vorläufig als gleichberechtigt bezeichnet. *O. H.*

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

E. Merck. Adonit, ein krystallisirender Körper aus Adonis vernalis[2]). — Aus *Adonis vernalis* wurde eine grofse Menge eines in farblosen Prismen krystallisirenden Körpers abgeschieden, der bei 102° schmilzt, optisch inactiv und nach der Formel $C_5H_{12}O_5$ zusammengesetzt ist. Es dürfte sich um einen fünfatomigen Alkohol handeln. Für diesen Körper wird der Name *Adonit* vorgeschlagen. *Ld.*

L. Spiegel. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf *Cantharidin*[3]). — Durch Einwirkung von Brom auf *Cantharidazon* entsteht *Dibromcantharidazon*, $C_{16}H_{18}O_3N_2Br_2$. Salpetersäure und Cantharidazon liefern *Mono-* und *Dinitrocantharidazon*, $C_{16}H_{17}N_2O_3(NO_2)$ resp. $C_{16}H_{17}N_2O_3(NO_2)_2$. Nitrocantharidazon liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür *Cantharidinimid*. Durch Reduction des Cantharidazons mit Natriumamalgam erhält man Cantharidin, indem eine Spaltung eintritt. Aus den bisherigen Ergebnissen der Untersuchungen über das *Cantharidin* wird für dasselbe folgende Constitutionsformel abgeleitet:

```
          CH2
   H2C/    \CH.CH2.CO\
      |     |          >O.
   H2C\    /CH .CO.CO/
          CH2
```

Ld.

F. Anderlini. Sopra alcuni derivati della cantaridina[4]). — *Cantharidin* wurde durch nascirenden Wasserstoff reducirt, indem Natrium auf die alkoholische Lösung einwirkte, es wurden Krystalle vom Schmelzp. 129° erhalten, die nach der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ zusammengesetzt sind. Bei der Reduction des *Dinitrohydrazons* des *Cantharidins* mit Zink und Salzsäure wurde das *Cantharidinimid* erhalten, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol blieb

---

[1]) Ber. 16, 923. — [2]) Arch. Pharm. 231, 129—131. — [3]) Ber. 26, 140—143. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, 121—128.

das Cantharidin fast unverändert. Aus dem Cantharidinimid wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine krystallisirte, farblose Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_2$ erhalten. *Ld.*

F. Anderlini. Sopra l'azione delle diammine sulla cantaridina[1]). — Cantharidin und Aethylendiamin, in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, liefern ein Additionsproduct von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4 . C_2H_4(NH_2)_2$. Wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht einerseits eine Base, $C_{12}H_{18}N_2O_3$, unter Wasserabspaltung und andererseits eine neutrale Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}NO_3$. *Ld.*

C. Mohrberg. Ueber Cephalanthin[2]). — Der Bitterstoff[3]) aus *Cephalanthus occidentalis* ist ein amorphes, weifses Pulver, das noch in einer Lösung von 1:15000 bitter schmeckt. Es wird durch Säuren bei 120° gespalten in Zucker und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_3$, welcher *Cephalanthin* genannt wird. *Ld.*

St. v. Kostanecki[4]) suchte die Constitution des Chrysins durch seine Beziehungen zu den von ihm und Dreher[5]) untersuchten Oxyxanthonen aufzuklären. Auf diesen fufsend, nimmt er für das Chrysin ein phenylirtes Pheno-γ-Pyron als Muttersubstanz an, während das Xanthon ein Dipheno-γ-Pyron ist. Dafs die Chrysinalkyläther ganz ähnliche Natriumsalze wie das 1-Oxyxanthon liefern, wurde sowohl beim *Tectochrysin* (Chrysinmonomethyläther) als auch beim Chrysinmonoamyläther festgestellt. Versetzt man die alkoholischen Lösungen beider Verbindungen vorsichtig mit Natronlauge bis zur schwachen Trübung, so krystallisiren die Salze in feinen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus. Die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe im Tectochrysin wurde noch durch die Darstellung des *Acetylchrysinmonomethyläthers*, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$, bewiesen, welcher aus Alkohol in weifsen, glänzenden, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Schliefslich beschrieb v. Kostanecki noch ein ihm von Piccard zur Verfügung gestelltes *Diacetylchrysin*, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$. Dasselbe bildet in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht lösliche, weifse, bei 185° schmelzende Nadeln. *Wt.*

Engelhardt. Einiges über Hyaenanchin[6]). — Das *Hyaenanchin* ist der Bitterstoff aus *Hyaenanchin globosa* Lamb., einer

---

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, 128—139. — [2]) Chem. Centr. **64**, I, 428. — [3]) JB. f. 1889, S. 2103. — [4]) Ber. **26**, 2901. — [5]) Daselbst, S. 71. — [6]) Chem. Centr. **64**, I, 428.

im südlichen Afrika heimischen Buxacee. Es ist, wie das Pikrotoxin, ein indifferenter Bitterstoff; die Fruchtschalen enthalten 3 Proc. desselben. Das Hyaenanchin gehört zu den centralen Krampfgiften. *Ld.*

G. Ciamician e P. Silber. Sulla cosidetta leucotina e sulla cotogenina [1]). — Eine eingehende Untersuchung des von Jobst und Hesse [2]) aus der Paracotorinde dargestellten *Leucotins* ergab, dafs diese Substanz ein Gemenge von *Methylprotocotoin* und *Methylhydrocotoin* ist. Das *Cotogenin* ist nach seinem Verhalten als *Trimethyläther* des *Protocatechylphloroglucins* anzusehen. *Ld.*

O. Hesse. Ueber Hydrocoton und Derivate desselben [3]). — Hesse, der sich die Untersuchung des *Hydrocotons* gegenüber Ciamician und Silber vorbehalten hatte, veröffentlicht nun, obgleich diese beiden auch das Hydrocoton und dessen Derivate bearbeitet haben, seine Resultate behufs Bestätigung bezw. Ergänzung. Dem Hydrocoton kommt die Molekularformel $C_9H_{12}O_3$ zu. Das Hydrocoton liefert bei der Behandlung mit Salzsäure Chlormethyl und Phloroglucin, von dem letzteren allerdings sehr wenig. Von Derivaten wurden dargestellt: *Monobromhydrocoton*, $C_9H_{11}BrO_3$, *Dibromhydrocoton*, $C_9H_{10}Br_2O_3$, *Cotochinon*, $C_8H_8O_4$, *Cotohydrochinon*, $C_8H_{10}O_4$, *Diacetylcotohydrochinon*, *Cotochinhydron*, $C_8H_{10}O_4$, $C_8H_8O_4$. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrocoton entsteht Chlormethyl, *Phloroglucid*, eine Substanz, die *Phloroglucan* genannt wird, von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2$, sehr wenig *Phloroglucin* und eine in orangerothen Nadeln krystallisirende Substanz, $C_{18}H_{15}ClO_6$, das *Triphloroglucichlorid*, aus dem durch Auflösen in Natronlauge und Uebersättigen mit Salzsäure das *Triphloroglucid*, $C_{18}H_{14}O_7$, erhalten wird. Die Reaction von Hydrocoton mit Salzsäure verläuft demnach, wie folgt:

$$\text{I.}\quad C_9H_{12}O_6 + 3HCl = C_6H_6O_3 + 3CH_3Cl$$
$$\text{II.}\quad C_6H_6O_3 - H_2O = C_6H_4O_2$$
$$\text{III.}\quad 2C_6H_6O_3 - H_2O = C_{12}H_{10}O_5$$
$$\text{IVa.}\quad 3C_6H_6O_3 - 2H_2O = C_{18}H_{14}O_7$$
$$\text{IVb.}\quad 3C_6H_6O_3 + HCl - 3H_2O = C_{18}H_{13}ClO_6$$

und wahrscheinlich bildet sich noch

$$\text{V.}\quad nC_6H_6O_3-(n-1)H_2O \text{ resp. } nC_6H_6O_3 + HCl-nH_2O.$$

Aus allem ergiebt sich, dafs im Hydrocoton *Trimethylphloroglucin* vorliegt. Das *Nitrocoton* ist *Hexamethyldinitrodiphloroglucin*. Die

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 469—483; Ber. 26, 777. — [2]) JB. f. 1877, S. 940. — [3]) Ann. Chem. 276, 328—342.

früher von Jobst und Hesse[1]) dem *Dibenzoylhydrocoton*, *Oxyleucotin* und *Leucotin* gegebenen Formeln sind zu halbiren. Hesse giebt den Hydrocotonderivaten Formeln, welche von jenen, die Ciamician und Silber aufgestellt hatten, etwas abweichen. Aus der Paracotorinde hat Hesse ein Isomeres des *Benzoylhydrocotons* dargestellt. Ciamician und Silber haben ihre Untersuchungen über *Leucotin* mit einem Handelspräparate unternommen, das keine reine Substanz ist, es werden daher diese Untersuchungen mit einem reinen Präparate zu wiederholen sein.
Ld.

G. Ciamician e P. Silber. Sulla paracotoina[2]). — Das durch oftmaliges Umkrystallisiren sowie durch Ueberführen in eine Verbindung mit Bromwasserstoff und Zerlegen derselben gereinigte *Paracotoin* schmilzt bei 151 bis 152° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit der von Jobst und Hesse[3]) aufgestellten Formel nicht stimmen, sondern zu der Formel $C_{12}H_8O_4$ führen. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht das bei 159° schmelzende, in goldgelben Nadeln krystallisirende *Dinitroparacotoin*, $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$, Brom erzeugt ein leicht zersetzliches Additionsproduct, das beim Umkrystallisiren in *Monobromparacotoin*, $C_{12}H_7BrO_4$, übergeht. Wird Paracotoin mit Phenylhydrazin erhitzt, so entsteht eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_4O_3$. Erhitzen des Paracotoins mit Anilin erzeugt ein Anilid von der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_4$. Wird Paracotoin mit Kalilauge gekocht, so entsteht *Acetopiperon* und Paracotoinsäure, die aber nicht rein erhalten werden konnte; schmelzendes Aetzkali erzeugt als Hauptproduct *Piperonylsäure*, dann etwas Protocatechusäure, Ameisensäure und höhere Fettsäuren. Das Paracotoin enthält daher den Piperonylsäurerest und seine Formel kann $(CH_2O_2)C_6.H_3.C_5H_3O$ geschrieben werden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali entsteht *Dimethylparacotoin*, $C_{14}H_{12}O_4$, dasselbe krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 141° schmelzen. Wird diese Verbindung mit Kalilauge gekocht, so entsteht das dem Tiglinaldehyd ähnlich riechende Oel, *Homoacetopiperon* und eine noch nicht näher untersuchte Säure.
Ld.

G. Ciamician und P. Silber. Herr Hesse und das Hydrocoton[4]). — Ciamician und Silber rechtfertigen sich, daſs sie in das Gebiet der Cotorindenkörper eingetreten sind, Hesse

---

[1]) JB. f. 1879, S. 925. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 194—208. — [3]) JB. f. 1879, S. 926. — [4]) Ber. 26, 2635—2638.

gegenüber damit, dafs dieses Arbeitsgebiet 12 Jahre unbearbeitet und unfertig dalag, übrigens haben sie Hesse rechtzeitig verständigt. Bezüglich der Constitution der Cotokörper wäre es Hesse ein Leichtes gewesen, nach ihrer ersten Abhandlung über das Hydrocotoin seine und Jobst's früheren Versuche richtig zu deuten, denn schon damals waren die richtigen Formeln für *Hydrocotoin* und *Methylhydrocotoin* aufgestellt. Die nun von Hesse dem Hydrocotoin gegebene Formel, welche von der von Ciamician und Hesse etwas abweicht, erscheint, so weit es sich um die Parastellung des freien Hydroxyls gegenüber dem Benzoyl handelt, nicht bewiesen. Das *Leucotin* wurde als ein Gemenge von Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin erkannt, sollte Hesse dasselbe als Individuum aufrecht erhalten wollen, so müfste er neue Argumente beibringen. Es wird nicht in Abrede gestellt, dafs möglicher Weise mitunter ein besonderer Stoff in der Paracotorinde vorhanden ist, welcher nahezu die Eigenschaften des Leucotins aufweist, über dessen Zusammensetzung weifs man aber dermalen nichts Genaueres. *Ld.*

O. Hesse. Untersuchungen von Cotorindenstoffen [1]. — Hesse antwortet auf die Einwendungen von Ciamician und Silber und beschränkt sich auf folgende Punkte: 1. Gemische von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton sind dem *Leucotin* sehr ähnlich und können sogar dessen Schmelzpunkt haben, aber dieser ist nicht für alle Gemische gleich. Beim Leucotin hat Hesse dergleichen nie beobachtet. 2. Das i-Benzoylhydrocoton bildet mit dem vorher bekannten Benzoylhydrocoton und dem Oxyleucotin aus verdünntem Alkohol Krystallisationen, die im Aeufseren dem Leucotin gleichen, bei etwa 97° schmelzen, aber leicht als Gemenge erkannt werden. 3. Die Analysen des bei 100° getrockneten Paracotoins stimmen besser zu der von Ciamician und Silber gebrauchten Formel, dieselbe wurde auch früher von Hesse und Jobst in Erwägung gezogen, damals gab die Zusammensetzung der Paracotoinsäure den Ausschlag. 4. Das von Jobst und Hesse dargestellte Bromparacotoin war zwar nicht absolut rein, lieferte aber befriedigende Resultate. 5. *Paracotoinsäure.* Dieselbe wurde in früheren Versuchen amorph, aber in recht gefälliger Form erhalten, später ist dies nicht mehr gelungen, die Darstellung hängt also von besonderen Bedingungen ab. 6. *Cotoin* und *Dicotoin.* In den erst verarbeiteten Cotorinden war als krystallisirender Bestandtheil fast nur Cotoin enthalten, in den

[1] Ber. 26, 2790—2795.

später verarbeiteten Rinden überwog Dicotoin, für medicinische Zwecke werden die beiden nicht getrennt. Cotorinde aus Venezuela enthält ein Cotoin von der Formel $n C_7 H_6 O_2$. In dem ätherischen Oel der Paracotorinde hat nun Hesse auch *Methyleugenol* [1]), aber kein Cadinen nachgewiesen. *Ld.*

G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmeyer. Ueber das Scoparin [2]). — Das von Stenhouse [3]) zuerst aus *Spartium scoparium* dargestellte *Scoparin* hat die Molekularformel $C_{20}H_{20}O_{10}$. Mit Sicherheit ist ein Methoxyl in dieser Formel festgestellt. Da das Monacetylderivat basischer Eigenschaften entbehrt und nur durch anhaltendes Kochen mit Alkalien unter Verseifung gelöst wird, so verdankt das Scoparin seine sauren Eigenschaften gewifs nicht einer Carboxylgruppe, andererseits ist dadurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe festgestellt. Man kann daher die Formel vorläufig, wie folgt, schreiben: $C_{19}H_{16}O_8(OH)(O.CH_3)$. Für die Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen spräche die Thatsache, dafs das Monoäthylderivat in Alkalien löslich ist und mit Eisenchlorid eine Reaction giebt, dagegen spricht das Fehlen dieser beiden Erscheinungen beim Acetylproduct. Das Scoparin ist kein Glycosid. Vom Scoparin existirt eine schwer lösliche Modification, welche auch nach der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder einem Vielfachen derselben zusammengesetzt ist; sie geht durch Lösen in alkalischen Laugen und Ausfällen mit Säure in das gewöhnliche Scoparin über. *Ld.*

A. Gensz. Ueber die Cathartinsäure der Senna [4]). — Nach A. Gensz geschieht die Darstellung der *Cathartinsäure*, des wirksamen Bestandtheils der Senna, in der Weise, dafs man die mit heifsem Wasser übergossenen Sennesblätter 24 Stunden stehen läfst, den Auszug dann im Vacuum eindampft und den Rückstand zweimal mit dem gleichen Volum 95 proc. Alkohols durchschüttelt. Die alkoholischen Auszüge werden mit neutralem Bleiacetat gefällt, und der gut ausgewaschene Niederschlag in Alkohol suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, dann eine halbe Stunde am Rückflufskühler erwärmt, und vom Schwefelblei abfiltrirt, welches nochmals mit Alkohol extrahirt wird. Die alkoholischen Extracte werden dann mit Aether gefällt, und der Niederschlag in Alkohol gelöst und bei 50° eingetrocknet. Man erhält so die *Cathartinsäure* als rothbraune, durchscheinende, amorphe, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht, in

---

[1]) Ann. Chem. 199, 75. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 202—222. — [3]) JB. f. 1851, S. 571. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 235; Pharm. Post 26, 281—282.

30- bis 40proc. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther sehr leicht lösliche Masse. Die Ausbeute beträgt ca. 6 bis 7 pro Mille. Das Präparat wirkt in Gaben von 0,1 bis 0,15 g nach ca. fünf Stunden abführend, und zwar schmerzlos und sicher. *Wt.*

J. F. Tocher. Weitere Mittheilungen über Sesamin [1]. — Wird Sesamöl mit Essigsäure oder Alkohol geschüttelt, so geht ein krystallinischer Körper in Lösung, der *Sesamin* genannt wurde. Die reine Substanz schmilzt bei 118° und ist nach der Formel $C_{18}H_{18}O_5$ zusammengesetzt. Starke Salpetersäure löst Sesamin, eines der Oxydationsproducte ist Pikrinsäure. In Berührung mit Salpeterschwefelsäure nimmt Sesamin erst eine grüne, dann eine rothe Färbung an. Dies ist die charakteristische Reaction des Sesamöles, welche also dem Sesamin angehört. *Ld.*

W. H. Gintl. Ueber das Urson [2]. — Das in den Blättern von *Arbutus uva ursi* enthaltene *Urson* hat die Formel $C_{30}H_{48}O_3$. Von den drei Sauerstoffatomen gehört eins einer Hydroxylgruppe an, die anderen sind weder Aldehyd- noch Ketonsauerstoffe, denn es gelingt nicht, Oxim oder Hydrazon darzustellen. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, wodurch es wahrscheinlich wird, dafs im Urson zwei Moleküle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verknüpft sind, wonach man zu folgender Structurformel des Ursons gelangt:

$$O{<}\begin{matrix}C_{15}H_{24}\\C_{15}H_{23}\\OH\end{matrix}{>}O$$

Ld.

W. Seifert. Ueber Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden [3]. — Verwendet wurden mehrere amerikanische Traubensorten. Die von den Kämmen abgeschnittenen Beeren wurden mit Chloroform behandelt, die goldgelb gefärbte Flüssigkeit durch Destillation vom Chloroform befreit, worauf ein fester, gelblichbrauner, balsamisch riechender Rückstand resultirte. 72,7 kg Beeren lieferten 38,4 kg Rückstand. Aus diesem wurde zunächst eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz abgeschieden, welche *Vitin* genannt wird. Das Vitin ist in heifsem Alkohol leicht löslich, rechtsdrehend, schmilzt bei 250 bis 255° und ist nach der Formel $C_{20}H_{32}O_2$ zusammengesetzt; es giebt mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung, die in

[1] Ber. **26**, Ref. 591—592. — [2] Monatsh. Chem. **14**, 255—269. — [3] Daselbst, S. 719—737.

starker Verdünnung fluorescirt. Verdampft man Vitin mit Salzsäure und Eisenchlorid zur Trockne, so tritt zuerst Roth-, dann Blauviolettfärbung ein, wie beim Cholesterin. Das Vitin liefert ein Monoacetylderivat, enthält demnach eine Hydroxylgruppe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Vitin eine ätherlösliche Substanz, die durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt wird. Es wurden Salze des Vitins mit Ammon, Calcium, Kupfer, Blei und Silber dargestellt, aus deren Untersuchung hervorgeht, dafs das Vitin nur saure Salze zu bilden scheint. Dieselben Verhältnisse, wie sie sich bei den Traubenbeeren amerikanischer Rebensorten ergeben haben, scheinen auch bei den Früchten von *Vitis vinifera* vorzukommen. Die neben dem Vitin im Chloroformauszuge der Weinbeeren enthaltene *Wachs*substanz besteht wahrscheinlich gröfstentheils aus solchen Verbindungen, welche einerseits dem Cerylalkohol und Myricylalkohol, andererseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahestehen. *Ld.*

Farbstoffe unbekannter Constitution.

J. Herzig. Notiz über Methylbrasilin[1]). — Das von Schall und Dralle[2]) dargestellte *Methylbrasilin* wurde von diesen als Tetramethylderivat angesehen. Nach Herzig's Berechnungen stimmen jedoch die Zahlen, ebenso wie die Methylbestimmung nach Zeisel, auf ein Trimethylderivat. Ein Versuch, dieses Methylbrasilin zu acetyliren, um eine etwaige vierte Hydroxylgruppe nachzuweisen, hat noch zu keinen bestimmten Resultaten geführt. *Ldt.*

A. H. Church. Turacin, ein merkwürdiger thierischer, kupferhaltiger Farbstoff[3]). — Das Turacin ist in Wasser löslich; es ist ein Colloid und quillt mit der 600 fachen Menge Wasser zu einer festen Masse auf. Durch geringe Mengen von Salzen wird es aus seinen wässerigen Lösungen gefällt. Bis jetzt ist aufser dem Turacin nur eine Kupfer enthaltende Verbindung aus dem Thierreiche isolirt worden, der von Fredericq *Hämocyanin* genannte Körper. In den Bananen, welche die hauptsächliche Nahrung der Turakos bilden, wurden Spuren von Kupfer nachgewiesen. Die Federn eines Vogels enthalten ca. 0,129 g Turacin, was 0,009 g Kupfer entspricht. Bei allen Turacinvögeln kommt dieser Farbstoff

---

[1]) Monatsh. Chem. 14, 56—58. — [2]) Ber. 20, 3365; 21, 3009; 22, 1547. — [3]) Chem. News 68, 32; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 379.

nur an den roth gefärbten Stellen der Federn vor. Das Turacin ist gleichmäfsig in dem Bart, dem Schaft und den Fäserchen der gefärbten Stellen vertheilt. In einigen Arten von Turacus und Gallivex hat Krukenberg einen grünen Farbstoff, das *Turacoverdin*, nachgewiesen, welches wahrscheinlich mit dem Farbstoff identisch ist, in welchen Turacin an feuchter Luft oder beim Erhitzen mit Alkali übergeht. *Wr.*

E. H. Rennie. Die färbenden Bestandtheile von Drosera Whittakeri[1]). — Die schon früher[2]) erhaltenen zwei Farbstoffe wurden neuerdings dargestellt und genauer studirt. Der *schwerer lösliche Farbstoff* besitzt eine Zusammensetzung, welche nach den Analysen und der Molekulärgewichtsbestimmung der Formel $C_{11}H_8O_5$ entspricht. Derselbe liefert ein *Triacetylderivat*, welches indessen meist mit 1 Mol. Krystallessigsäure krystallisirt, das bei 120 bis 130° entweicht. Das reine Triacetylderivat schmilzt bei 153 bis 154°, das krystallessigsäurehaltige bei 137 bis 138°. Der Farbstoff liefert bei der Behandlung mit Soda ein *Mononatriumsalz*, $C_{11}H_7O_5Na + 2H_2O$, welches mit Aetznatron ein *Dinatriumsalz*, $C_{11}H_6O_5Na_2 + H_2O$, giebt. Die Lösung des Mononatriumsalzes liefert mit Chlorcalcium ein *Calciumsalz*, $(C_{11}H_7O_5)_2Ca + 3H_2O$, mit Silberlösung jedoch keine Fällung. Durch Oxydation mit Dichromatmischung wurde aus dem Farbstoff nur Essigsäure, mit Salpetersäure nur Oxalsäure gewonnen. Das *Reductionsproduct*, $C_{11}H_{10}O_5$, des Farbstoffes lieferte ein bei 204 bis 205° schmelzendes, noch nicht näher untersuchtes *Acetylderivat*. Der *leichter lösliche Farbstoff*, $C_{11}H_8O_4$, wurde durch das Acetylderivat gereinigt und schmolz dann bei 174 bis 175°. Er liefert ein *Diacetylderivat* in gelben Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°. Die Natriumverbindung des Farbstoffs ist leicht löslich und konnte nicht in analysirfähige Form gebracht werden. Bei der Oxydation mit Dibromat und Schwefelsäure entstand im Wesentlichen Essigsäure; in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) oxydirt, bleibt scheinbar der Farbstoff gröfstentheils unangegriffen, doch ist nun der Schmelzpunkt auf 178° erhöht und die Farbe anstatt roth gelb. — Wahrscheinlich sind diese zwei Farbstoffe als Hydroxyderivate eines Methylnaphtochinons aufzufassen. *Sd.*

A. et P. Buisine. Fabrication des extraits de bois tinctoriaux[3]). — Die von Mafat im Bulletin de la Société industrielle

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1083—1089. — [2]) JB. f. 1887, S. 2306. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 265—277.

de Mulhouse beschriebenen Methoden zur Fabrikation der verschiedenen *Farbholzextracte* werden im Auszuge wiedergegeben. *Ld.*

Wells. Verfahren zur Extraction des Farbstoffes aus Campècheholz [1]). Franz. Pat. Nr. 227 650 vom 6. Febr. 1893. — Der flüssige *Campècheholzextract* wird erhitzt, mit 5 Proc. Alkalinitrit versetzt und zur Trockne verdampft. Die Temperatur soll hierbei 60° nicht übersteigen. Die trockene Masse wird zerrieben und so ein in Wasser lösliches Pulver erhalten. *Sd.*

T. Bogomolow. Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn [2]). — T. Bogomolow [2]) beschrieb zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des *Urobilins* im Harn. Die erste Methode mittelst des Spectroskopes besteht darin, dafs man zu einer abgewogenen Harnmenge so lange $^1/_{100}$-Normal-Alkalilauge zusetzt, bis Lackmuspapier neutrale Reaction zeigt, und dann mit grofser Vorsicht Alkali bis zur Grünfärbung zutröpfelt. Das Spectroskop zeigt dann den Absorptionsstreifen des alkalischen Urobilins. Die zweite Methode ohne Spectroskop ist die, dafs man zum Harn so lange Alkali zusetzt, bis die Acidität stark abnimmt, und dann Chloroform hinzufügt. Ist neutrale Reaction eingetreten, so setzt man einige Tropfen Kupfervitriol- oder Chlorzinklösung zu, wobei Rothfärbung eintritt. Man wiederholt jetzt den Versuch bis zur neutralen Reaction, filtrirt ab, versetzt mit Alkali bis zur Grünfärbung und berechnet die Zahl der Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Alkalilauge, welche verbraucht wurden, um die neutrale Reaction in die alkalische überzuführen. Diese Zahl giebt, mit 0,00063 multiplicirt, den Urobilingehalt an. *Wt.*

J. L. W. Thudichum. The action of Benzoic Chloride on Urine in presence of Alkali. Formation of Benzoic Derivatives of Urochrome [3]). — Harn wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und von den Phosphaten abfiltrirt. Zu je 1 Liter desselben werden alsdann 50 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Diese Mischung wird unter stetem Umrühren stark gekühlt, wobei man darauf achten mufs, dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Es scheidet sich ein gelblichweifser halbfester Niederschlag aus, der durch Behandeln mit Alkohol in drei Theile zerlegt werden kann, eine ölige, in kaltem Alkohol lösliche Substanz, einen festen, in heifsem Alkohol löslichen Körper und eine geringe Menge, die in sieden-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 247. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 158. — [3]) Chem. News 68, 275.

dem Alkohol unlöslich ist. Das Oel und die festen Bestandtheile sind wahrscheinlich Gemische von verschiedenen Benzoylderivaten des *Urochroms*, des färbenden Bestandtheiles des Harnes und von verschiedenen im Harn enthaltenen Alkoholen. Das Gemisch der festen Urochromderivate enthält zwischen 58,9 und 63,2 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Wasserstoff und zwischen 3 und $1^1/_2$ Proc. Stickstoff. Hieraus schliefst Verfasser, dafs man es mit Gemischen von Polybenzoylderivaten zu thun habe, da im Urochrom 12 Proc. Stickstoff enthalten sind. Die festen Benzoylverbindungen können durch Eindampfen der alkoholischen Lösung fractionirt krystallisirt werden. Auf diese Weise kann man einen in siedendem Alkohol unlöslichen festen Bestandtheil („unlöslicher Ester"), in heifsem Alkohol lösliche Nadeln („Nadelester") und in kaltem Alkohol lösliche, dem Cholesterin ähnliche Blättchen („cholesterinartiger Ester") isoliren. Die Mutterlauge enthält gröfstentheils die öligen Benzoylderivate des Urochroms. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine wässerige Urochromlösung (nach der Eisenchloridmethode hergestellt) wurden feste Benzoylderivate erhalten, die 1,77 Proc. Stickstoff enthielten. Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man Harn mit Phosphorwolframsäure fällte, mit Hülfe von Baryt zerlegte und den Rückstand mit Alkohol extrahirte. Mischt man die alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der Urochrom und andere Basen enthält. Zerlegt man denselben mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung, aus der mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzoylderivate des Urochroms ausfallen. Dieselben Urochromderivate erhält man, wenn man den in angesäuertem Harn durch Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure erhaltenen Niederschlag in Natronlauge löst und Benzoylchlorid zusetzt. Aus diesen Thatsachen schliefst Verfasser, dafs Urochrom gleichzeitig Alkohol und Base ist. — Die Benzoylderivate des Urochroms werden durch concentrirte Alkalien verseift, aber das freie Urochrom wird namentlich in der Wärme gröfstentheils zersetzt. Eine geringe Menge kann jedoch durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Phosphorwolframsäure und Zerlegung des Niederschlages durch Baryumcarbonat wieder gewonnen werden. Werden die Urochromderivate durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verseift, so wird das Urochrom unter Bildung von Uropittin und anderen Urochromharzen, Uromelamin und Omicholin genannt, zersetzt. Urochrom sowohl wie sein Zersetzungsproduct, das Uromelamin, enthalten Stickstoff, sind also keine Kohlenhydrate. — Der cholesterinartige Benzoë-

säureester hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_8$. Mit verdünnter Schwefelsäure verseift, giebt er 50 Proc. Benzoësäure neben einer harzigen Substanz. Der Ester enthält nur eine Spur Stickstoff und ist wahrscheinlich ein Alkoholderivat. Verfasser erhielt kein zuckerartiges Benzoylderivat. *Bru.*

Heinrich Rosin. Ein Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen [1]). (Ueber das sogenannte Uroroseïn, Harnrosa.) Wenn man Harn mit Salpetersäure oder mit einem Ueberschufs von anderer Mineralsäure (nicht CrO_3) erwärmt, so bildet sich eine röthliche Färbung, die in dem mit Bleizucker oder Thierkohle entfärbten Harne noch deutlicher zu sehen ist. Der Farbstoff, welchen Rosin *Harnrosa* nennt, bildet sich in gröfserer Menge aus einer ungefärbten chromogenen Substanz durch das gleichzeitige Einwirken von einer Mineralsäure mit dem Oxydationsmittel (Chlorwasser). Es tritt zunächst die Indigobildung ein, aus welchem das Harnrosa entsteht. Der Farbstoff ist in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester unlöslich, dagegen leicht löslich in Amylalkohol. Der Farbstoff hat die Eigenschaften einer Säure und ist identisch mit dem *Uroroseïn* von Nencki und Sieber [2]). Das Harnrosa kommt in normalen Harnen nur in geringen Mengen vor, gröfsere Mengen sind in den pathologischen Harnen gefunden worden. *Wr.*

A. Berkenheim. Untersuchung eines Körpers aus Santalum Praesii [3]). — Der neu gewonnene Körper, dem die Formel $C_{15}H_{24}O_2$ zukommt, krystallisirt in rothen Prismen, die bei 101 bis 103° schmelzen. Sein Essigsäureester schmilzt bei 68,5 bis 69,5° und krystallisirt in grofsen, sechsseitigen Tafeln. Phosphorpentachlorid wirkt auf den Körper nicht ein, Phosphortrichlorid bildet mit ihm das Chlorid $C_{15}H_{23}OCl$. Dasselbe bildet kleine Krystallblättchen, die bei 119 bis 120,5° schmelzen. Durch Oxydation mittelst Permanganat wurde eine nicht krystallisirte Säure erhalten, deren Silbersalz der Formel $C_7H_{13}O_2Ag$ entspricht. *Mt.*

Eduard Schunck und Léon Marchlewski. Supplementary Notes on Madder Colouring Matters [4]). — Das schon früher aus der Krappwurzel isolirte Rubiadin haben die Verfasser einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dasselbe ist als Glucosid in dem Krapp enthalten nnd wurde auf folgende Weise isolirt: Der mit heifsem Wasser erhaltene Extract wurde mit Bleiacetat

[1]) D. M. W. 19, 51; Ref. in Chem. Centr. 64, I, 487—488. — [2]) Chem. Centr. 44, I, 75. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 688—690; Chem. Centr. 64, I, 986. — [4]) Chem. Soc. J. 63, 969—974.

gefällt; aus dem Filtrat wurde mit Ammoniak ein rother Niederschlag erhalten, der in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Blei und des Bleis mit Schwefelwasserstoff, eingedampft, angesäuert und gekocht wurde. Beim Kochen schlug sich allmählich eine dunkelgrüne Masse nieder, die mit kochendem Alkohol zum Theil aufgenommen wurde und durch Zusatz von alkoholischem Bleiacetat vom Alizarin befreit wurde. Die gelbe Lösung wurde dann zur Trockne eingedampft, mit Wasser etwas gewaschen und mit Barytwasser gekocht, wobei das wenige freie Rubiadin gelöst wurde, während die Baryumverbindung des Glucosids ungelöst zurückblieb. Durch Ansäuern, Filtriren, Auflösen in Alkohol und Auskrystallisiren wurde das Glucosid in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 270° (unter Zersetzung) erhalten, die schwer in Wasser, leichter in organischen Lösungsmitteln löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und unter langsamer Zersetzung auf. Aus alkoholischer Lösung fällt Kupferacetat es als ziegelrothen Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht nach Analyse $C_{21}H_{20}O_9$, ist demnach aus 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Rubiadin zusammengesetzt, was auch durch quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte erwiesen wurde. Ferner wurde das Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid und Acetat dargestellt und als hellgelbes Product vom Schmelzp. 237° erhalten. Die Zusammensetzung ist nach $C_{31}H_{30}O_{14}$. Dafs es in der That ein Pentaderivat ist, wurde durch Zersetzung mit Schwefelsäure bewiesen, indem in der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Flüssigkeit zuerst die Schwefelsäure und dann die Gesammtsäure bestimmt wurde. Das Resultat entsprach obigen Angaben. Der mit Barytwasser erhaltene rothe Lack enthält 2 Mol. Glucosid und 1 Mol. Baryt. Das Rubiadin wurde aus dem Glucosid durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhalten. Aus Alkohol, dann Benzol umkrystallisirt, bildet es glänzende, helle Nadeln, die bei 290° schmelzen und etwas höher erhitzt sublimiren. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff. Die gelbe, schwefelsaure Lösung zeigt im Absorptionsspectrum einen Streifen im Roth. Seine alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen braunen Niederschlag. Seine alkalischen Lösungen sind roth. In kochendem Kalkwasser löst es sich nicht. Seine Zusammensetzung nach $C_{15}H_{10}O_4$ bewiesen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung. Es ist wahrscheinlich ein Methylderivat des Purpuroxanthins, obgleich eine solche Verbindung einen niederen Schmelzpunkt haben sollte. *Ldt.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die färbenden und anderen Bestandtheile der Chaywurzel [1]). — Die Chaywurzel oder Chayaver ist die Wurzel von Oldenlandia umbellata Linn. (Rubiaceae). Die Extraction der Wurzel wurde mit schwefliger Säure, mit Kalkwasser und mit Alkohol vorgenommen. Extraction mit schwefliger Säure: Es liefsen sich so *Chlororubin* [2]), *Alizarin*, zwei *Dimethyläther des Anthragallols* (A und B) und zwei *Monomethyläther des Alizarins* gewinnen. Der Dimethyläther A des Anthragallols bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 209°; er liefert ein an der Luft zersetzliches Ammoniumsalz in rothen Nadeln, ein wenig lösliches Baryumsalz und eine *Monacetylverbindung*, welche blafsgelbe Prismen vom Schmelzp. 213 bis 214° bildet. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht aus diesem Dimethyläther Phtalsäure; die Destillation mit Zinkstaub ergab Anthracen. Die Reduction mit Zinkstaub und Alkali erwies das Vorhandensein eines Anthrachinonderivates; beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° entstand Anthragallol. Die Behandlung mit Jodwasserstoff ergab, dafs ein Dimethyläther vorlag. Bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure bei 150° oder beim Schmelzen mit Kali wurde ein *Monomethyläther des Anthragallols*, $C_{15}H_{10}O_5$, in orangerothen Nadeln erhalten, welcher sich in concentrirten Alkalilaugen mit rein blauer Farbe löst. Der Dimethyläther B des Anthragallols krystallisirt in gelben, bei 225 bis 227° schmelzenden, schwer sublimirbaren Blättchen. Seine Salze sind leichter löslich als jene des Dimethyläthers A. Sein *Monacetylderivat* krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 175°. Im Uebrigen zeigt er dasselbe Verhalten wie der Dimethyläther A. Der eine *Monomethyläther des Alizarins*, $C_{15}H_{10}O_4$, schmilzt bei 178 bis 179° und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, orangefarbenen Nadeln, enthaltend 1 Mol. Krystallwasser. Sein Ammoniumsalz krystallisirt in rothen Nadeln, welche sich beim Liegen an der Luft zersetzen. Erhitzen mit Kali, Schwefelsäure oder Salzsäure führt den Methyläther in Alizarin über. Jodwasserstoffbehandlung zeigt die Anwesenheit einer Methylgruppe an. Das *Monoacetylderivat* bildet gelbe, bei 209 bis 210° schmelzende Nadeln. Der zweite *Monomethyläther des Alizarins* ist identisch mit dem von Schunk [3]) erhaltenen Körper. Wurde die mit schwefliger Säure behandelte Wurzel mit kochendem Kalkwasser ausgezogen, so gingen neben dem Dimethyläther B des

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1160—1184. — [2]) J. pr. Chem. (N. F.) 55, 385. — [3]) Chem. News 27, 171.

Anthragallols noch zwei gelbe Substanzen in Lösung. Die eine dieser Substanzen erwies sich als *m-Hydroxyanthrachinon* (Schmelzpunkt 301 bis 302°), welches ein in fast farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 157° schmelzendes *Acetylderivat* gab. Die andere Substanz krystallisirt aus Essigsäure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° und liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure Alizarin. Alkohol entzog der Wurzel neben *Rubierythrinsäure*, Alizarin, Rubichlorsäure, Zucker und Wachs drei gelbe Substanzen, welche sich als die Dimethyläther A und B des Anthragallols und als der Methyläther des Alizarins erwiesen. Das *Wachs* $(C_{10}H_{18}O)_n$ ist farblos und schmilzt bei 87 bis 88°; daneben findet sich eine ganz geringe Menge eines nicht krystallisirenden, bei 80° schmelzenden Wachses. — Aus Krapp liefs sich mit schwefliger Säure eine kleine Menge gelber Körper entziehen, unter welchen sich jedoch die aus der Chaywurzel dargestellten nicht vorfanden. Morindawurzel ergiebt bei gleicher Behandlung das *Morindon*, $C_{15}H_{10}O_5$, von Thorpe und Smith[1]). Die javanische Wurzel „*Wongkoudu*“ enthält Alizarin, Rubichlorsäure und gelbe, noch nicht näher untersuchte Substanzen. *Sd.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die Farbstoffe aus Rubia sikkimensis[2]). — Diese in Indien zum Rothfärben benutzte Pflanze enthielt *Purpurin*, *Mungistin (Purpuroxanthincarbonsäure)*, *Purpuroxanthin* und einen in scharlachrothen Nadeln krystallisirenden, bei 201° schmelzenden *Körper* $C_{15}H_8O_6$. In Rubia mungista wurden die zwei letzteren Körper auch aufgefunden. *Sd.*

Pietro Bartolotti. Kamála e rottlerina[3]). — Die von der *Rottlera tinctoria* stammende Drogue *Kamala* enthält das schon von Anderson[4]) dargestellte *Rottlerin*; dieses liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Sodalösung ein *Dibenzoylrottlerin*, und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon. Die Analyse dieser beiden Derivate macht die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ für das Rottlerin wahrscheinlicher, als die Formel $C_{18}H_{16}O_5$. *Ld.*

A. G. Perkin. The constituents of the indian dye stuff Kamala. I[5]). — *Kamala* ist ein in Indien zur Gelbfärbung von Seide und auch als Bandwurmmittel angewandter Pflanzenstoff. Der vom Verfasser und seinem Bruder aus Kamala erhaltene Körper *Mallotoxin*[6]) erwies sich identisch mit dem *Rottlerin* von Anderson[7]). — Bei der Extraction mit Aether liefert Kamala

---

[1]) JB. f. 1888, S. 2363. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 1157—1160. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 571—576. — [4]) JB. f. 1855, S. 669. — [5]) Chem. Soc. J. 63, 975—990. — [6]) JB. f. 1886, S. 2211. — [7]) JB. f. 1855, S. 669.

ein dunkelbraunes harziges Product, aus dem sich sechs verschiedene Substanzen isoliren liefsen: *Rottlerin*, *Isorottlerin*, ein *Wachs*, ein *Harz von hohem* und *eines von niedrigem Schmelzpunkte*, sowie Spuren eines krystallinischen gelben *Farbstoffs*. Von diesen Stoffen sind Isorottlerin und das höher schmelzende Harz in Schwefelkohlenstoff nicht löslich. Ein in geringer Menge in Kamala enthaltenes Oel, das ihm beim Erwärmen einen charakteristischen Geruch verleiht, kann durch Wasserdampf leicht entfernt werden. — *Rottlerin*, der Hauptbestandtheil der Kamala, wird am besten durch Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung erhalten; es krystallisirt in dünnen, lachsfarbenen Tafeln vom Schmelzp. 191 bis 191,5° und hat die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$. Die ersten Rohextracte von Rottlerin sind durch einen krystallisirten Farbstoff gelb gefärbt, von dem sie durch Umkrystallisiren aus Toluol bezw. Chloroform befreit werden. Reines Rottlerin ist niemals gelb; es ist leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 150° liefert es Essigsäure, einen amorphen Körper und Benzoësäure; dieselben Zersetzungsproducte neben Benzaldehyd entstehen bei der Oxydation von Rottlerin mittelst Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung von Rottlerin braun; kalte concentrirte Schwefelsäure, Chromsäureanhydrid, Brom in Chloroform wirken zersetzend. — Bei der Behandlung mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 giebt Rottlerin neben Oxalsäure zwei neue Säuren, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol leicht trennen lassen. Die eine derselben krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 282° und entspricht der Formel $C_{17}H_{14}O_9$. Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist fast unlöslich in Benzol, kaum löslich in Methylalkohol und Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure. Aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes, $C_{17}H_{12}O_9Ag_2$, das aus dem Ammoniaksalz, farblosen Tafeln, auf Zusatz von Silbernitrat in Form eines weifsen Niederschlages erhalten wurde, ergiebt sich die zweibasische Natur dieser Säure. Die zweite Säure hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_9$, schmilzt bei 226°, sublimirt unter theilweiser Verkohlung und krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure sind. Durch heifse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 werden beide Säuren in eine zweibasische Säure der Formel $C_{13}H_{10}O_9$ verwandelt, die auch bei directer Einwirkung von kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf Rottlerin entsteht. Diese Säure krystallisirt aus Benzol in schönen dünnen Tafeln, schmilzt

bei 232° und sublimirt ohne Zersetzung. Aus dem Ammoniumsalz der Säure, das in farblosen Tafeln krystallisirt, wurde mittelst Silbernitrat das Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_9Ag_2$ in Form eines weifsen Niederschlages erhalten. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid giebt Rottlerin ein *Diacetylproduct*, $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$, eine gelbliche, krystallinische Masse. Dieselbe erweicht bei 100°, schmilzt bei 130 bis 135°, ist löslich in heifsem Methylalkohol und Aether, und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali. — Das Molekulargewicht des Rottlerins wurde nach der Siedepunktsmethode zu 485 gefunden. — Das *Harz vom niedrigen Schmelzpunkte* ist eine dunkelrothe Masse von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$, die unter 100° schmilzt. In seinem Rohzustande enthält es noch Spuren von Wachs und ätherischem Oel, von denen es leicht durch Behandlung mit Aetznatron, Aether, Barytwasser und Salzsäure befreit wird. Es ist sehr ähnlich dem Rottlerin, auch in seinem Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefelsäure, gegen Alkali etc., ist aber kein Methyläther desselben, was wohl aus seiner Zusammensetzung gefolgert werden könnte, da es mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl abspaltet. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure liefert das Harz die auch aus Rottlerin erhaltene zweibasische Säure $C_{13}H_{10}O_9$, während kalte Salpetersäure keine krystallisirten Producte giebt. — Der gelbe, krystallisirte *Farbstoff* bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 193° und scheint dem Rottlerin sehr nahe zu stehen, unterscheidet sich aber von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Toluol, Chloroform und Essigsäure. Aus 1 kg Kamala konnte nur 0,1 g dieses Farbstoffes gewonnen werden, weshalb er bisher nicht näher untersucht werden konnte. Das *Wachs*, durch Extraction mit Methylalkohol, Essigsäure und Petroläther gereinigt, stellt eine farblose, anscheinend krystallisirte Masse vom Schmelzp. 82° dar. Vielleicht ist es identisch mit dem *Cetylcerotinat*, $C_{54}H_{108}O_2$, das ebenfalls bei 82° schmilzt, doch weisen die Analysenzahlen auf die Formel $C_{28}H_{54}O_2$ hin. Anderson hatte Werthe gefunden, die der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_4$ entsprechen. — Aus dem Aetherextract der Kamala wurde isolirt: 1. *Isorottlerin*, $C_{12}H_{12}O_6$, das sich vom Rottlerin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform unterscheidet. Aus einem Gemisch von Aether und Chloroform krystallisirt es in Gruppen von kleinen, durchsichtigen Tafeln, die bei 198 bis 199° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung braunschwarz. Mit Alkali entwickelt das Isorottlerin keinen Benzaldehyd, mit

kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 liefert es ebenfalls die zweibasische Säure $C_{13}H_{10}O_9$, dagegen liefsen sich die Säuren $C_{17}H_{14}O_9$ und $C_{17}H_{16}O_9$ aus ihm nicht gewinnen. — Ebenfalls unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist ferner das *Harz von hohem Schmelzpunkt*, das aus den Mutterlaugen des Isorottlerins gewonnen wurde. Es ist eine amorphe, hellgelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_4$, sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Im Capillarrohre dunkelt es bei 120° und schmilzt bei 150°. Gegen Alkali verhält es sich auch wie Rottlerin, liefert mit kochender Salpetersäure auch die bei 232° schmelzende Säure $C_{13}H_{10}O_9$. — Aufser diesen Stoffen und sehr viel Sand enthält Kamala noch geringe Mengen eines stark reducirenden *Zuckers*, der durch Extraction mit Wasser aus demselben gewonnen wurde, aber nicht rein erhalten werden konnte. *Rh.*

H. Harms. Der Farbstoff der „Poke Berries", Früchte von Phytolacca decandra [1]). — Zur Gewinnung des *Farbstoffes* werden die reifen Beeren mit Alkohol und dann mit Aether behandelt. Das erhaltene hell purpurrothe Pulver ist in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, löst sich jedoch in Wasser mit schön rother Farbe auf; diese Lösung wird mit Alkalien gelb und auf nachherigen Zusatz von Säuren wieder roth. Starke oxydirende und reducirende Agentien entfärben die Lösung; auch kochende Salzsäure zerstört den Farbstoff. Fehling'sche Lösung wird durch den Farbstoff in der Wärme reducirt. Am Sonnenlichte verblafst der Farbstoff nicht. Er kann zur Erzeugung einer rothen Tinte oder als Indicator für Titrationen verwendet werden. Aus dem angesäuerten alkoholischen Extract der Beeren konnte das *Phytolaceïn* von Claussen gewonnen werden. *Sd.*

Nienhaus. Die Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe [2]). — Die Untersuchung an Früchten von *Solanum nigrum* lehrte, dafs die Färbung durch Luftzutritt eingeleitet wird. Der Farbstoff der reifen, schwarzen Früchte ist in Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich, wird jedoch auf Säurezusatz löslich; die saure Lösung ist violettroth, sie wird auf Zusatz von Ammoniak grün, auf Zusatz von kohlensaurem Ammon blauviolett. Der Farbstoff entsteht vielleicht dadurch, dafs die aus dem Ammoniak und Kohlendioxyd der Luft gebildete Carbaminsäure die Farbenänderung des Grün in Violett bewirkt. Trocknet man die scharlachrothen Blumenblätter von Papaver Rhoeas an der Luft, so werden sie schmutzigviolett, trocknet man dieselben dagegen in einer mit

[1]) Chemikerzeit. 17, Rep. 81. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 973—974.

Schwefelsäure gewaschenen Luft, so tritt keinerlei Mifsfärbung auf. Sauerstoff ist also nicht die Ursache des Farbenwechsels, sondern Ammoniak in Verbindung mit dem Kohlendioxyd der Luft. *Ld.*

N. Passerini. Sopra una materia colorante rossa che puó estrarsi delle Foglie della comune Saggina [1]). — Auf den Blättern von *Sorghum vulgare* Pers. und *S. Saccharatum* Moench. zeigen sich sehr häufig rothe Flecken, die bacteriellen Ursprungs sein dürften. Der aus diesen Flecken dargestellte rothe Farbstoff, *Sorghin*, ist nach der Formel $C_{45}H_{64}N_2O_5$ zusammengesetzt, er löst sich in wässerigem Ammoniak und in alkalischen Laugen, nur sehr wenig in Wasser. *Ld.*

O. Fischer und E. Hepp. Zur Constitution der Mauveïne [2]). — Die nähere Untersuchung des bei der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin erhaltenen violetten *Indulins* [3]) hat erwiesen, dafs dieser Körper identisch ist mit *Phenomauveïn*, $C_{24}H_{18}N_4$ (Schmelzp. 246°). Weiter wurde gefunden, dafs das aus Nitrosoanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin gewonnene *B_2-4-Anilidoindulin* [4]) ebenfalls identisch ist mit Phenomauveïn. Die Bildungsweise dieses Körpers macht folgende Constitutionsformeln wahrscheinlich:

$$H_2N.\,(B_2)\begin{matrix}-N=\\-N-\\|\\C_6H_5\end{matrix}(B_1)=NC_6H_5 \quad\text{oder}\quad HN=(B_1)\begin{matrix}=N-\\-N-\\|\\C_6H_5\end{matrix}(B_2)-NHC_6H_5.$$

Das aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin entstehende *Indazin* [5]) ist ebenfalls als *Dimethylphenomauveïn* anzusprechen. Der Unterschied zwischen Indulinen und Mauveïnen beruht darauf, dafs die Mauveïne eine symmetrische, die sogen. Benzolinduline eine asymmetrische Structur besitzen. *Sd.*

Durand, Huguenin u. Co. Darstellung blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. D. R.-P. Nr. 65000 [6]). — An Stelle der im Hauptpatente Nr. 57459 aufgeführten Amine läfst sich Gallocyanin mit noch anderen Aminen, wie Trimethylamin, Monopropylamin etc. zu analogen Farbstoffen vereinigen. Ihre blaue Schwefelsäurelösung schlägt auf Zusatz von Wasser in Bordeauxroth um. *Ldt.*

Durand, Huguenin u. Co. Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Gallocyanin. D. R.-P. Nr. 69546 [7]). — Gallocyanin liefert beim Erwärmen mit Aethylendiamin auf dem Wasserbade

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 25, 554—555. — [2]) Ber. 26, 1194—1196. — [3]) JB. f. 1888, S. 1099. — [4]) Ann. Chem. 272, 315. — [5]) Daselbst, S. 314. — [6]) Ber. 26, Ref. 70. — [7]) Daselbst, Ref. 849.

eine Farbbase, deren in Wasser lösliche Salze blaue Farbstoffe bilden. Die freie Base bildet einen dunkelvioletten Körper, der in Schwefelsäure und Eisessig mit blauer Farbe löslich ist. Die Färbung schlägt durch Wasserzusatz in Violett um. *Ldt.*

Gerbstoffe. Pflanzensäuren.

F. H. Hänlein. Bacterien auf unseren Gerberinden und ihre Bedeutung [1]). — Gerbebrühen aus Eichenrinde, Fichtenrinde und dergleichen erleiden während des Gerbprocesses neben quantitativen auch qualitative Veränderungen, besonders der für die Beschaffenheit des fertigen Leders so wichtigen Nichtgerbstoffe (Kohlenhydrate etc.). Bei der Zersetzung derselben scheinen Bacterien eine wichtige Rolle zu spielen. In der 1 mg Rinde entsprechenden Menge des kalten wässerigen Extractes schlesischer Eichenrinde fand Verfasser 60000 Bacterien, besonders der Gattung Bacillus und Mikrococcus, sowie Sarcina lutea, ferner eine weifse Hefeart und zahlreiche Schimmelpilze. Die Mehrzahl dieser Bacterien wird durch Siedehitze getödtet; in der Praxis werden dieselben meist schon bei Darstellung der Extracte in den Bacterien vernichtet. Verfasser bespricht Fälle aus der Praxis, in denen der Gerber, wie z. B. bei der Unterledergerberei, behufs rascher, starker Gährung unbewufst Bacterien züchtet, indem er nur kaltes Wasser zur Auslaugung der Lohe verwendet und die Brühe gegen Erwärmung schützt. *Rh.*

Henry Trimble und Josiah C. Peacock. Die Darstellung von Eichengerbstoffen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Aceton als Lösungsmittel [2]). — Zur Extraction von Tannin aus armem Rohmaterial erwies sich am geeignetsten *Aceton*. Man übergiefst die gepulverte Rinde mit Aceton, läfst dasselbe 48 Stunden darüber stehen und dann abfliefsen und wäscht mit Aceton nach, bis halb so viel Liter abgeflossen sind, als die Rinde in Kilo wiegt. Man destillirt, zuletzt unter vermindertem Druck, das Aceton ab, nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf, läfst abkühlen, filtrirt und verdünnt das Filtrat so lange mit Wasser, bis keine Anhydride mehr ausfallen. Das hellrothe Filtrat hiervon wird mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt, die Auszüge werden vereinigt, der Essigäther unter vermindertem

---

[1]) Tharander forstliches Jahrb. **43**, 56; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 700—701. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **15**, 344; Ref.: Chem. Centr. **64**, II, 1003.

Druck abdestillirt. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser aufgenommen und die Behandlung mit Essigäther so lange wiederholt, bis der Destillationsrückstand des Essigäthers sich in Wasser klar löst. Zur Entfernung der letzten Spuren Essigäther löst man in alkoholhaltigem Aether, destillirt diesen ab, entfernt aus dem Rückstande durch Extraction mit absolutem Aether Harz und krystallinische Substanzen und erhält so ein nahezu reines, in Wasser leicht lösliches Product. Nach dieser Methode wurden die Rinden folgender Quercusarten extrahirt: alba, coccinea, tinctoria, falcata, palustris, Prinus, bicolor, stellata, Phellos und rubra. — Filtration der wässerigen Lösung des ersten Acetonrückstandes durch eine Schicht eines mittelst Bleizucker in einem Theile der Lösung hervorgerufenen Niederschlages ergab ein farbloses Filtrat, aber grofse Verluste an Tannin. *Rh.*

v. Schroeder und A. Bartel. Zur Extraction der Gerbmaterialien [1]). — Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes wird gewöhnlich das Rohmaterial in fein gepulvertem Zustande längere Zeit mit erneuten Wassermengen ausgekocht. Verfasser beweisen durch zahlreiche Analysen von Quebrachoholz, Fichtenrinde, Sumach, Eichenrinde etc., dafs das im Laboratorium zu Tharand gebräuchliche Verfahren, nach welchem etwa 5 bis 20 g der Gerbmaterialien im Koch'schen Extractionsapparat bei einer Kochdauer von zwei Stunden einmal mit einem Liter Wasser extrahirt werden, für die Praxis vollständig ausreichenden Aufschlufs über den Werth des Rohmaterials giebt. Durch wiederholtes, erneutes Auskochen wird meist nur wenig über $^1/_2$ Proc. der durch die erste Extraction ermittelten Gerbstoffmenge gewonnen. Rathsam ist es, stets das fein gepulverte Probematerial mit Wasser angefeuchtet einige Zeit, etwa über Nacht, stehen zu lassen, ehe man mit der eigentlichen Extraction beginnt. Vielfach sind unbefriedigende Resultate auch darauf zurückzuführen, dafs eine verhältnifsmäfsig zu grofse Menge Probematerial zur Anwendung gelangt. *Mt.*

W. Zopf. Eine neue krystallisirende Flechtensäure (Thamnolsäure [2]). — Die Erdflechte *Thamnolia vermicularis* ist grauweifs gefärbt. Diese Färbung rührt von *Thamnolsäure* her, welche in farblosen, mikroskopisch kleinen Kryställchen erhalten wird, die bei 202 bis 204° schmelzen. *Ld.*

Felix Klingemann. Ueber eine in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure [3]). — In der Meinung, dafs in dem *Poly-*

---

[1]) Dingl. pol. J. 289, 113—118. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 54—55. — [3]) Ann. Chem. 275, 89—91.

porus igniarius Polyporsäure[1]) enthalten sei, wurde versucht, dieselbe aus diesem Pilze zu gewinnen; dies gelang nicht, dagegen ergab sich, dafs in demselben eine stickstoffhaltige Säure enthalten ist, deren Zusammensetzung ausgedrückt wird durch die Formel $C_{36}H_{39}N_8O_{16}$. *Ld.*

Alkaloide.

A. R. L. Dohme. The constitution of the alkaloids[2]). — Es wird die Entwickelung der Ansichten über die *Constitution der Alkaloide* besprochen. *Ld.*

Neumann Wender. Die Furfurolreactionen der Alkaloide[3]). — Durch Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure hatte man, wie bei verschiedenen anderen Substanzen, auch bei *Alkaloiden* charakteristische Farbenreactionen erzielt, später erkannte man, dafs diese Reactionen auf *Furfurolbildung* beruhen. Es wurden nun verschiedene Alkaloide mit Furfurol und Schwefelsäure geprüft, dabei ergab sich, dafs nur *Veratrin* und *Sabadillin* charakteristische Blaufärbung geben, während in den meisten anderen Fällen braune oder braungrüne Färbung auftrat. Die concentrirte Schwefelsäure scheint zunächst auf das Furfurol einzuwirken und erst das gebildete Product, vielleicht ein Condensationsproduct, giebt die Farbenreactionen. *Ld.*

E. Nickel. Ueber die Farbenreactionen der Alkaloide mit Furfurol oder furfurolbildenden Reagentien[4]). — Nickel bemerkt, dafs die richtige Deutung der Farbenreactionen zwischen Kohlenhydraten, als furfurolbildenden Reagentien und Phenolen, sowie entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen zuerst von ihm und Reinitzer richtig gedeutet wurde. Die Ansicht von Neumann Wender, dafs erst ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Furfurol die Reaction hervorbringt, hält Nickel für unwahrscheinlich. *Ld.*

Wyndham R. Dunstan[5]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Alkaloide von Aconitum Napellus.* Nach derselben bildet das aus dem Aconitum Napellus gewonnene *Aconitin*, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, im völlig reinen Zustande rhombische, bei 188 bis 189° schmelzende Prismen. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol

---

[1]) JB. f. 1877, S. 797. — [2]) Pharm. J. 52, 551—552. — [3]) Chemikerzeit. 17, 950—951. — [4]) Daselbst, S. 1008. — [5]) Pharm. J. Trans. 52 (3. Serie, Bd. 23), 765.

und Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol. 1 Thl. Aconitin löst sich bei 22° in 4431 Thln. Wasser und 37 Thln. Alkohol. Die wässerige Lösung bewirkt auf der Zunge ein charakteristisches prickelndes Gefühl. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Das Aconitin ist eine einbasische Säure und bildet krystallisirte Salze, deren wässerige Lösung linksdrehend ist. Das bromwasserstoffsaure Aconitin schmilzt bei 163°. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien zerfällt das Aconitin nach der Gleichung $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_{26}H_{41}NO_{11} + C_7H_6O_2$ in *Aconin* und Benzoësäure. Aufser dem krystallisirten Aconitin finden sich noch drei oder vier amorphe Alkaloide in dem Aconitum Napellus, von denen bis jetzt nur zwei näher untersucht sind. Das eine ist das eben erwähnte *Aconin*, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, welches sich von dem äufserst giftigen Aconitin durch seine Nichtgiftigkeit unterscheidet. Das andere ist das mit dem Aconitin isomere *Isaconitin*. Der Uebersicht halber sind die Eigenschaften beider hier tabellarisch zusammengestellt:

Aconitin	Isaconitin
$C_{33}H_{45}NO_{12}$	$C_{33}H_{45}NO_{12}$
Krystallinisch	Amorph
Nicht bitter, sehr giftig	Sehr bitter, kaum giftig
Rechtsdrehend	Rechtsdrehend
Einsäurige Base	Einsäurige Base
Bildet krystallisirte Salze	Bildet krystallisirte Salze
Die Salze sind linksdrehend	Die Salze sind linksdrehend
Das bromwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 163°	Das bromwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 282°
Das Goldchloriddoppelsalz, $C_{33}H_{45}NO_{12}.HCl.AuCl_3$, ist gelb, krystallinisch	Das Chlorgoldderivat, $C_{33}H_{45}(AuCl_2)NO_{12}$, ist farblos, krystallinisch
Die Producte der Hydrolyse sind: Aconin, Benzoësäure	Die Producte der Hydrolyse sind: Aconin, Benzoësäure

Wt.

Wyndham R. Dunstan and E. F. Harrison. „Contributions to our knowledge of the Aconite Alkaloids. Part IV. On Isaconitine (Napelline)“ [1]. — In den Wurzeln von Aconitum napellus findet sich mit Aconitin zusammen ein anderes Alkaloid (Napellin), für welches der Name *Isaconitin* vorgeschlagen wird, weil es mit Aconitin isomer ist. Die Trennung vom Aconitin gründet sich auf die gröfsere Löslichkeit des letzteren in Aether. Isaconitin

[1]) Chem. News 67, 106—107.

widerstand bisher allen Krystallisirungsversuchen. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Das Hydrochlorid, $C_{38}H_{45}NO_{12}$. HCl, krystallisirt in Rosetten, die wässerige Lösung ist linksdrehend $[\alpha]_D = - 28,74^{0}$. Hydrojodid dreht ebenfalls links $[\alpha]_D = 26,94^{0}$. Merkwürdig ist das Verhalten zu Goldchlorid, und dadurch ist Isaconitin von Aconitin scharf unterschieden. Man erhält, wenn man das Hydrochlorid mit Aurochlorid zusammenbringt, Krystalle von Aurochlorisaconitin, $C_{33}H_{44}(AuCl_2)NO_{12}$. Dasselbe unterscheidet sich von dem Aurochlorcaffeïn dadurch, dafs es durch Salzsäure nicht wieder in Aurochlorid übergeführt werden kann. Wasser unter Druck und Mineralsäuren spalten, wie beim Aconitin, in Aconin und in Benzoësäure. Die physiologischen Wirkungen beider Alkaloide sind sehr verschieden. Isaconitin ruft auf der Zunge nicht jenes stechende Gefühl hervor, welches für Aconitin so charakteristisch ist, und während Aconitin schon in geringen Dosen ein heftiges Gift ist, müssen schon verhältnifsmäfsig grofse Mengen Isaconitin angewendet werden, um auf ein kleines Thier toxische Wirkungen hervorzurufen.

L. H.

Wyndham R. Dunstan and Francis H. Carr. „Contributions to our knowledge of the Aconite Alkaloids. Part V. The Composition of some Commerciale Specimens of Aconitine“ [1]). — Es wurde eine Anzahl von englischen und fremden Proben von Aconitin untersucht. *Aconitin*, *Isaconitin*, *Homisaconitin* (Homonapellin) und *Aconin* wurden durch geeignete Mittel isolirt und die Quantität eines jeden annähernd bestimmt. Die von Wright vorgeschlagene Methode zur Beurtheilung von Aconitin, nach welcher bei der Zersetzung Benzoësäure entsteht, ist werthlos, weil Isaconitin in demselben Mengenverhältnifs Benzoësäure bei der Zersetzung liefert. 16 Proben von Aconitin aus Aconitum Napellus und seine Salze wurden untersucht. Meistens enthielten sie eine geringe Menge Aconitin, hauptsächlich aber waren sie aus den amorphen Alkaloiden Aconin, Isaconitin und Homisaconitin zusammengesetzt. Alle schienen sie im geringen Grade giftig zu sein. Es scheint Regel zu sein, dafs die amorphen Aconitine die gesammten Alkaloide der Wurzel bilden. Von den krystallinischen Proben waren nur zwei rein, die meisten sind mit mehr oder weniger amorphen Alkaloiden verunreinigt. Die Salze enthielten hauptsächlich Salze von Isaconitin und nur geringe Mengen von Aconitinverbindungen. *L. H.*

---

[1]) Chem. News 67, 107.



Windham R. Dunstan und Francis H. Carr. Beiträge zu unserer Kenntnifs der Aconitalkaloide. Theil VI. *Umwandlung von Aconitin in Isaconitin*[1]. — Wenn bromwasserstoffsaures Aconitin mehrere Tage lang in wässeriger Lösung erhitzt wird, so verwandelt es sich theilweise in das isomere bromwasserstoffsaure Isaconitin. Rascher verläuft die Umwandlung bei Gegenwart von verdünnter Bromwasserstoffsäure. Wenn Aconitinhydrobromid in heifs gesättigter, ungefähr 2 Proc. freien Bromwasserstoff enthaltender Lösung 24 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 110 bis 115° erhitzt wird, so gehen etwas mehr als 35 Proc. des Alkaloides in Isaconitin über. Als die angesäuerte gesättigte Lösung des Hydrobromids im offenen Gefäfse einen Monat lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, waren beinahe 75 Proc. des Alkaloids umgewandelt. Concentrirte Bromwasserstoffsäure ist in der Kälte unwirksam und bewirkt in der Wärme hauptsächlich Hydrolyse in Aconin und Benzoësäure. Das chlorwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Aconitin zeigten nur geringe, das Nitrat und Sulfat gar keine Neigung zur Isomerisation. Eisessig wirkt erst bei 120° im geschlossenen Rohr ein, indem er das Aconitin in *Anhydroaconitin* überführt, ohne dafs Isaconitin gebildet würde. Bei der Verseifung von Aconitin mit kalter Natronlauge konnte Isaconitin als Zwischenproduct nicht nachgewiesen werden. Möglicher Weise entsteht das Isaconitin aus den Spaltungsproducten des Aconitins, dem Aconin und der Benzoësäure, unter dem Einflufs der Bromwasserstoffsäure; doch haben hierauf gerichtete synthetische Versuche zu einem positiven Resultate nicht geführt. Bei der Darstellung von reinem Aconitin durch Umkrystallisiren seines Hydrobromids darf die mögliche Umwandlung in das isomere Alkaloid nicht aufser Acht gelassen werden. *O. H.*

Windham R. Dunstan und H. A. D. Jowett. Beiträge zu unserer Kenntnifs der Aconitalkaloide. Theil VII. Ueber einige Modificationen von Aconitingoldchlorid[2]. — Wenn eine Lösung von Aconitinhydrochlorid mit wässeriger Goldchloridlösung versetzt wird, so entsteht ein blafsgelber *amorpher* Niederschlag des *Goldchloriddoppelsalzes*[3], $C_{33}H_{45}NO_{12}.HAuCl_4$, welcher etwas unscharf gegen 137° schmilzt, sich reichlich in Alkohol, Chloroform und Aceton, dagegen kaum in Aether und Wasser auflöst. Aus den Lösungen kann man die Verbindung in *drei* verschiedenen kry-

[1]) Chem. Soc. J. 63, 991—994. — [2]) Daselbst, S. 994—998. — [3]) JB. f. 1891, S. 2121.

stallisirten *Modificationen* erhalten, welche die nämliche Zusammensetzung nach der angegebenen Formel haben, wasserfrei sind und das nämliche Aconitin regeneriren, sich aber durch ihre Schmelzpunkte und wahrscheinlich durch ihre Krystallformen von einander unterscheiden. Das *α-Golddoppelsalz* wird erhalten, wenn man die Acetonlösung des amorphen Niederschlages mit etwas Wasser versetzt. Es krystallisirt in rosettenförmig verbundenen Nadeln und schmilzt bei 135° unter Aufbrausen. Es entsteht auch bei der Krystallisation des amorphen Doppelsalzes aus einer Mischung von Chloroform und Aether, oder aus verdünntem Alkohol. Abgesehen von der Form scheint die α-Modification mit dem amorphen Salze identisch zu sein. Aus einer Lösung des amorphen Niederschlages oder der α-Modification in starkem Alkohol krystallisirt das *β-Golddoppelsalz* in Rosetten, welche denen des α-Salzes ähnlich sind. Es schmilzt bei 152° ohne Aufbrausen zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser wird es in die α-Modification zurückverwandelt. Wenn es aber in Chloroformlösung mit Aether versetzt wird, so krystallisirt das *γ-Golddoppelsalz* in Prismen aus, welche bei ungefähr 154° erweichen und bei 176° ohne Aufbrausen schmelzen. Das γ-Doppelsalz kann aus der amorphen, sowie aus der α-Modification nicht direct erhalten werden. Beim Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser verwandelt es sich in die α-, aus Alkohol in die β-Modification zurück. Sowohl das β-, wie das γ-Golddoppelsalz gehen beim Schmelzen in die α-Modification über; die einmal geschmolzene Masse schmilzt zum zweiten Male stets gegen 136°. Für die Identificirung des Aconitins eignet sich am besten die durch Krystallisation aus concentrirtem Alkohol zu erhaltende β-Modification. *O. H.*

B. Schuchardt. Alangin[1]). — Dasselbe ist das Alkaloid aus *Alangium Lamarckii Thwaites*, das in der Wurzel und Stammrinde dieses Baumes gefunden wird. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther und liefert mit Mineralsäuren, sowie mit Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure krystallisirte Salze. Aus saurer Lösung wird es durch Alkalien in weifsen Flocken gefällt, Alkaloidreagentien erzeugen Niederschläge, Fröhde's Reagens wird indigoblau gefärbt, concentrirte Salpetersäure löst es zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit. Das Platindoppelsalz enthält 20,7 Proc. Platin. *Ld.*

O. Hesse. Zur Kenntnifs der Atropaalkaloide[2]). — Die

[1]) Chem. Centr. 64, I, 399. — [2]) Ann. Chem. 277, 290—300.

Belladonnawurzel enthält bisweilen nur *Hyoscyamin*, sehr häufig aber auch wenig *Atropin*, bisweilen ein neues Alkaloid, das *Atropamin*, und sehr wenig *Hyoscin*. Da Merck[1]) behauptet, dafs Atropamin und *Apoatropin* identisch sind, so wurde das letztere weiter untersucht. Apoatropin wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin, durch Auflösen von Atropin oder Hyoscyamin in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser, durch Erhitzen dieser beiden Alkaloide oder ihrer Sulfate mit Essigsäure-, Benzoësäure- oder Phosphorsäureanhydrid auf 85°. Das Apoatropin wird meistens amorph erhalten, selten erstarrt es krystallinisch, impft man die amorphe Masse mit einem Krystall von Apoatropin, so verwandelt sie sich bald in farblose blätterige Krystalle. Wird Apoatropin wiederholt mit Salzsäure abgedampft, so verwandelt es sich vollständig in *Belladonnin*; diese Umwandlung erfolgt auch beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser; Belladonnin entsteht auch, wenn man Hyoscyamin oder Atropin einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Wird Apoatropin mit Basen oder Salzsäure behandelt, so finden drei Processe statt: Spaltung des Apoatropins, Umwandlung desselben in Belladonnin und Spaltung des letzteren; als Spaltungsbasen werden erhalten *Tropin* und *Bellatropin*. — Durch diese Untersuchungen ist die Identität von Apoatropin und Atropamin bestätigt worden. *Ld.*

E. Schmidt. Ueber Atropin[2]). — Im *Atropin* ist ein Wasserstoffatom durch Benzoyl, nicht aber durch Acetyl ersetzbar. Atropin wird von Acetylchlorid nicht verändert, von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat jedoch unter Wasserabspaltung in eine Base übergeführt, welche anscheinend mit *Apoatropin* identisch ist. *Sd.*

E. Merck. Ueber die Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin[3]). — Die schon vor einem Jahre[4]) begonnene Beweisführung, dafs Hesse's[5]) *Atropamin* nichts anderes ist als *Apoatropin*, wird fortgesetzt und es wird gezeigt, dafs aus Apoatropin ebenso wie aus Atropamin durch Behandlung mit Salzsäure *Belladonnin* entsteht. — *Atropin* geht durch Wasserabspaltung in Apoatropin über, welches sich unter dem Einflusse von Säuren in Belladonnin verwandelt. *Ld.*

Farbwerke Höchst. Darstellung von Tropin[6]). — *Dihydro-*

---

[1]) Merck's JB. f. 1891, S. 3. — [2]) Chem. Centr. 64, II, 656. — [3]) Arch. Pharm. 231, 110—115. — [4]) JB. f. 1892, S. 2385. — [5]) JB. f. 1890, S. 2043. — [6]) D. R.-P. Nr. 69090; Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 437.

benzyldimethylamin geht durch Behandlung mit Salzsäure in Hydrochlordihydrobenzyldimethylamin über:

$$C_6H_7CH_2N(CH_3)_2 + HCl = C_7H_{10}ClN(CH_3)_2,$$

welches sich beim Erwärmen in Tropidinchlormethylat umlagert:

$$(C_7H_{10}Cl)N(CH_3)_2 = C_7H_{10}N(CH_3)_2Cl.$$

Letzteres zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Chlormethyl und *Tropidin*, $C_7H_{10}NCH_3$, und dieses liefert beim Kochen mit Natronlauge *Tropin*. — Das Dihydrobenzyldimethylamin wird im gleichen Gewicht Wasser vertheilt und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, nach eintägigem Stehen und Eingiefsen in Eiswasser wird das Hydrochlorid als farbloses Oel abgeschieden, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade in einen zähen Syrup, das Tropidinchlormethylat, übergeht. *Tf.*

Société „Compagnie parisienne de couleurs d'aniline". Verfahren zur Herstellung von Tropin [1]). Franz. Pat. Nr. 216368 vom 24. Sept. 1891. — Dihydrobenzyldimethylamin wird in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt und so das *Hydrochlorbenzyldimethylamin* erzeugt: $C_6H_7CH_2.N(CH_3)_2 + HCl = C_7H_{10}Cl.N(CH_3)_2$. Letztere Substanz lagert sich beim Erwärmen um in das *Chlormethylat des Tropidins*. Erhitzt man dieses Chlormethylat auf höhere Temperatur, so bildet sich *Tropidin* und Chlormethyl. Das Tropidin kann endlich durch Erwärmen mit Natron in *Tropin* übergeführt werden. *Sd.*

A. Einhorn und L. Fischer [2]) stellten *Dihydroxytropidin*, $C_8H_{15}NO_2$, dar durch Oxydation einer auf 0° abgekühlten, mit etwas Soda versetzten wässerigen Lösung von Tropidin (5 g) mit einer 1 proc. wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat (8,5 g). Man läfst die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise unter stetem Umrühren zufliefsen, filtrirt das ausgeschiedene Mangandioxyd ab, entfernt das unangegriffene Tropidin durch Destillation mit Wasserdämpfen, sättigt den Destillationsrückstand nach dem Eindunsten mit Stangenkali und extrahirt verschiedene Male mit Aether. Aus der ätherischen Lösung erhält man beim langsamen Verdunsten derselben das *Dihydroxytropidin*, $C_8H_{15}NO_2$, in 3 bis 4 mm grofsen, bei 105° schmelzenden Krystallen. Das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in schwefelgelben, bei 235° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. *Wt.*

E. Merck. Beiträge zur Kenntnifs des Hyoscyamins [3]). — *Hyoscyamin* wurde durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100°

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 54. — [2]) Ber. 26, 2008. — [3]) Arch. Pharm. 231, 115—117; Ber. 26, Ref. 285.



gespalten. Das dabei resultirende *Tropin* war inactiv, die *Tropasäure* hatte das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -7{,}5^0$, bei einem zweiten Versuche — 15°, also bei weitem nicht das Drehungsvermögen der durch Spaltung aus der inactiven Säure mittelst des Chininsalzes dargestellten Linksatropasäure. *Ld.*

E. Merck. Ueber Pseudohyoscyamin[1]). — Aus *Duboisia myoporoïdes* wurde aufser *Hyoscin* und *Hyoscyamin* ein drittes Alkaloid dargestellt, welches *Pseudohyoscyamin* genannt wird. Dieses krystallisirt in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 133 bis 134° und ist linksdrehend. Die salzsaure Verbindung liefert mit Goldchlorid, sowie mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze. Die Analysen der freien Base und der Doppelsalze führten zu der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$. Eine vergleichende Untersuchung ergab, dafs das Pseudohyoscyamin mit keinem der bekannten Solanumalkaloide identisch ist. Bei der Spaltung mit Barytwasser liefert das Pseudohyoscyamin nicht Tropin, sondern eine diesem isomere Base und Tropasäure. *Ld.*

O. Hesse. Ueber Hyoscin und Oscin[2]). — Gegenüber Ladenburg, der für die alte *Hyoscinformel* eintritt, vertheidigt Hesse die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$. Es wurde ein Hyoscinhydrojodid des Handels untersucht, welches einige Differenzen zeigte. Aus demselben wurde das Golddoppelsalz dargestellt, das den Schmelzp. 198° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4AuCl_4H$ hatte. Eine Fraction des Goldsalzes hatte einen niederen Schmelzpunkt, offenbar bedingt durch Beimischung minimaler Spuren eines anderen Alkaloides, das aber nach den angestellten Versuchen nicht Oscin sein kann. Zum Schlufs werden die Formeln des *Benzoyloscins* und des Benzoyloscingoldsalzes richtig gestellt; sie lauten: $C_{15}H_{17}NO_3$ und $C_{15}H_{17}NO_3AuCl_4H$. *Ld.*

A. Ladenburg. Ueber die Krystallform des Scopolinplatinsalzes[3]). — Eine Antwort an Herrn O. Hesse. Die krystallographische Untersuchung des *Scopolinplatindoppelsalzes* ergab, dafs dasselbe von dem *Pseudotropinplatinsalz* krystallographisch durchaus verschieden ist. Wird das über diese beiden Verbindungen Beobachtete zusammengefafst, so hat sich gezeigt, dafs das Scopolinsalz mit 1 Mol. Wasser, das Pseudotropinsalz wasserfrei, das erstere monoklin, das zweite rhombisch krystallisirt. Die Zusammensetzung der wasserfreien Salze, sowie die Schmelzpunkte derselben sind auch verschieden. *Ld.*

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 117—123; Ber. 26, Ref. 285. — [2]) Ann. Chem. 276, 84—86. — [3]) Daselbst, S. 345—346.

O. Hesse. Zur Kenntnifs des Hyoscins[1]). — Bezüglich der Identität von *Hyoscin* und *Scopolamin* werden folgende Thatsachen angeführt: 1. Das von Ladenburg entdeckte *Hyoscin* ist in seiner Form nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt. 2. Das Hyoscin giebt bei der Spaltung bei 60 bis 100° als basisches Product nur *Oscin*. 3. *Scopolamin* ist nichts anderes als Hyoscin und das bei der Spaltung desselben entstehende Scapolin nichts anderes als Oscin. 4. Scopolaminhydrobromid ist kein neues Mydriaticum, sondern das seit 1881 bekannte Hyoscinhydrobromid. *Ld.*

E. Merck. Berberin carbonic. cryst.[2]). — Versuche zur Darstellung des reinen *Berberins* haben gelehrt, dafs dasselbe im freien Zustande sehr unbeständig ist und direct durch einfache Methoden im krystallisirten Zustande nicht erhalten werden kann. Es hat sich daher empfohlen, statt des freien Berberins das kohlensaure Salz in den Handel zu bringen, aus dem man durch Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrome die freie Base darstellen kann. *Ld.*

J. J. L. van Ryn. Ueber das Carpain, das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya L.[3]). — Verfasser hat das von Greshoff[4]) entdeckte, dann bei E. Merck[5]) analysirte Alkaloid einer näheren Untersuchung unterworfen. Zur Darstellung desselben wurden die getrockneten und gepulverten Blätter von Carica Papaya mit ammoniakalischem Alkohol auf 60° erwärmt, zwei bis drei Tage stehen gelassen und mit Alkohol wiederholt percolirt. Der meiste Alkohol wurde dann abdestillirt, der Rückstand mit saurem Wasser vermischt und so lange gekocht, bis aller Alkohol verjagt war. Eine beim Erkalten sich oben abscheidende fettige, chlorophyllhaltige Schicht wurde durch Abschöpfen entfernt, die Flüssigkeit so lange mit Wasser verdünnt, als dieses noch eine Trübung hervorbrachte, und wieder gekocht. Beim Erkalten schied sich ein Harz aus. Die decantirte Flüssigkeit wurde zum dünnen Syrup eingedampft und durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Hierauf wurde der Extract mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether das Carpain daraus gewonnen. Aus 80 kg Blättern wurden 60 g Carpain erhalten, das ist 0,075 Proc. Das *Carpain* ist nach der Formel $C_{14}H_{25}NO_2$ zusammengesetzt (Merck gab $C_{14}H_{27}NO_2$ an).

---

[1]) Ann. Chem. 277, 304—308. — [2]) Arch. Pharm. 231, 125—129. — [3]) Daselbst, S. 184—211. — [4]) JB. f. 1890, S. 2198, 2200 (hier mufs es Zeile 11 von oben statt 25 Proc. 0,25 Proc. heifsen). — [5]) Merck's JB. f. 1891, S. 30.

Es krystallisirt aus Aether in wasserfreien, stark glänzenden, wasserhellen monoklinen Prismen und schmilzt bei 121° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich etwas bräunt, während ein Theil des Alkaloids in farblosen Nadeln sublimirt. In Wasser ist das Carpain unlöslich; die gesättigte Lösung desselben in Alkohol enthält bei 12° 10,77 Proc., in Aether 3 Proc., in Benzol bei 16° 18,14 Proc., in Petroleumäther bei 13° 1,02 Proc. Alkaloid. In Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht und in Chloroform anscheinend nach jedem Verhältnifs löslich. Die alkoholische Lösung färbt rothes Lackmuspapier blau, verhält sich aber indifferent gegen Phenolphtaleïn. Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts; $[\alpha]_D = +21^{\circ}55'$; die Concentration übt geringen Einflufs. Mit den Alkaloidreagentien giebt eine Lösung des chlorwasserstoffsauren Carpains Niederschläge, jedoch nicht mit Gerbsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird das Carpain selbst beim Erwärmen nicht verändert. Auf Kaliumpermanganat wirkt es nur sehr langsam reducirend. — Das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{25}NO_2 . HCl$, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche sich bei 225° bräunen, ohne zu schmelzen. Gesättigte wässerige Lösung enthält 11,63 Proc. des Salzes. Das *Platindoppelsalz* $2 C_{14}H_{25}NO_2 . H_2PtCl_6$ ist ein flockiger, ockergelber, mikrokrystallinischer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Das *Golddoppelsalz* $2 [C_{14}H_{25}NO_2 . HAuCl_4] + 5 H_2O$ krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in Nadeln, schmilzt nach dem Verlust des Krystallwassers bei 205° und löst sich in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung. Das *Hydrobromid* $C_{14}H_{25}NO_2 . HBr$ löst sich schwerer als das chlorwasserstoffsaure Salz und krystallisirt in Nadeln. Das *Hydrojodid*, $C_{14}H_{25}NO_2 . HJ$, bildet blafsgelbliche, schwer lösliche Rosetten von Krystallnadeln. Das *Nitrat* $C_{14}H_{25}NO_2 . HNO_3 + H_2O$ krystallisirt in schwer löslichen, farblosen Blättern oder Prismen. Das *saure Sulfat* $C_{14}H_{25}NO_2 . H_2SO_4 + 3 H_2O$ kann wegen seiner grofsen Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisirt werden. Auf Zusatz von Aether zu seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in farblosen Prismen. — Mit Aethyljodid vereinigt sich das Carpain in der Wärme zu *Carpainäthyljodid*, $C_{14}H_{25}NO_2 . C_2H_5J$, welches in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, bei 235° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und sich schwer in Wasser löst. Wenn diese Lösung mit Kalilauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt wird, so erhält man *Aethylcarpain*, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2$. Dasselbe krystallisirt aus wässerigem Alkohol in lockeren, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 91° schmelzen. *Aethylcarpain-*

platinchlorid, $2[C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2]H_2PtCl_6 + 3H_2O$, bildet einen amorphen, ockergelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag. Das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . HAuCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, bei 175 bis 176° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Nadeln. — Wenn das Aethylcarpain mit überschüssigem Aethyljodid längere Zeit im geschlossenen Gefäfse erhitzt wird, so verbindet es sich damit zu dem in Alkohol sehr leicht, in Wasser viel schwerer löslichen, durch Natronlauge nicht zersetzlichen *Aethylcarpainäthyljodid*, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5J$. Bei der Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd entsteht neben Jodsilber eine in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, alkalisch reagirende *Ammoniumbase* (?). Das *Aethylcarpainäthylchloridplatinchlorid*, $2[C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5Cl] . PtCl_4$, aus dem Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber und Fällung der erhaltenen Lösung mit Platinchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5Cl . AuCl_3$, fällt als citronengelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, der sich leicht in Alkohol löst und daraus in Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° krystallisirt. Durch Behandlung von chlorwasserstoffsaurem Carpain in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit wurde *Nitrosocarpain*, $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$, erhalten, welches aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 144 bis 145° krystallisirt. Das *Carpain* ist sonach eine *secundäre*, das *Aethylcarpain* eine *tertiäre Basis*. Das Carpain enthält keine Methoxylgruppen und wahrscheinlich auch kein Hydroxyl, da es durch Acetylchlorid nicht acetylirt wird. — Das Carpain wirkt auf das Herz und ist erst in gröfseren Dosen tödtlich. Es ist mit Ausnahme der Caffeïngruppe das einzige Digitalisersatzmittel, welches, subcutan injicirt, weder Reizung noch Abscefs verursacht. *O. H.*

Ernst Schmidt. Ueber Papaveraceenalkaloide. Fünfte Mittheilung [1]). — *A*) *Ueber die Alkaloide der Wurzel von Sanguinaria canadensis* (Georg Koenig und William Tietz). Die Untersuchung dieser Wurzel hat ergeben, dafs in ihr fünf Alkaloide enthalten sind, während früher nur eins, das Sanguinarin, gefunden worden war. Die Wurzel wurde zu grobem Pulver zermahlen, mit essigsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und der Extract mit heifsem Wasser behandelt, wobei ein harzartiger Körper ausfiel. Die intensiv rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wiederholt mit verdünnter

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 136—183.

Essigsäure gelöst und wieder gefällt, dann mit Aether aufgenommen und der Aetherextract mit warmem Alkohol behandelt. Dabei blieb eine krystallinische Masse zurück, aus der durch fractionirtes Krystallisiren aus Essigester das darin schwerer lösliche *Chelerythrin* und das leichter lösliche *Sanguinarin* isolirt wurden. Der in den Alkohol übergegangene Theil des Aetherextracts enthielt gleichfalls noch Sanguinarin und Chelerythrin, welche sich zusammen mit *S-Protopin* beim Verdunsten des Alkohols krystallinisch abschieden. Die Krystallmasse wurde mit wenig Alkohol gewaschen, durch Auskochen mit Wasser vom Protopin befreit, dieses aus dem wässerigen Extract durch Ammoniak gefällt und aus Aceton umkrystallisirt. Der im Aether unlösliche Theil der durch Ammoniak gefällten Rohbasen enthielt ebenfalls noch Sanguinarin und Protopin. Die ammoniakalischen Mutterlaugen wurden eingeengt, mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroformextract aus Essigester oder einem Gemenge desselben mit Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten grofse, schwerer lösliche Krystalle von *γ-Homochelidonin* und kleinere, leichter lösliche Nadeln von *β-Homochelidonin*. Aus den Mutterlaugen krystallisirte beim Verdunsten noch S-Protopin aus. Chelidonin konnte in der Sanguinariawurzel nicht gefunden werden. — *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$, wurde zuerst von Probst[1]) aus Wurzeln und Kraut von Chelidonium majus gewonnen und sollte nach den Untersuchungen von Probst[2]), Schiel[3]) und Wayne[4]) identisch sein mit dem von Dana[5]) aus Sanguinaria canadensis gewonnenen Sanguinarin. Für das Chelerythrin hat Limpricht[6]) die Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ aufgestellt und neuerdings A. Henschke[7]) bestätigt. Die von den Verfassern an Chelerythrinen verschiedener Herkunft gefundenen analytischen Werthe lassen sich damit nicht in Einklang bringen. Die Base krystallisirt aus Essigester in kleinen farblosen, häufig zu Krusten vereinigten, rhomboëdrischen Krystallen, welche bei 203° schmelzen. Im nicht ganz reinen Zustande zeigen die Krystalle eine Rosafärbung. Sie lösen sich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Aceton und Essigester mit blauer Fluorescenz. Die Chelerythrinkrystalle verlieren ihren „Krystallalkohol“ auch bei 150° nicht. Wird aber die Base mit verdünnter Salzsäure destillirt, so geht Alkohol über. Das Alkaloid färbt sich mit *concentrirter Schwefelsäure* gelb mit einem

[1]) Ann. Pharm. **29**, 123. — [2]) Pharm. Centr. 1838, S. 923. — [3]) Ann. Pharm. **31**, 250. — [4]) J. pr. Chem. **67**, 61. — [5]) Vierteljahrsschr. f. pr. Chem. **6**, 254. — [6]) Lehrb. d. org. Chem., S. 1197. — [7]) Inaug.-Diss., Erlangen 1888.

Stich in's Grüne, später schmutziggelb, mit *concentrirter Salpetersäure* erst hochgelb, dann gelbbraun. Erdmann's *Reagens* färbt gelb, ohne dafs Lösung eintritt. Froehde's *Reagens* färbt gelb, dann olivgrün, chlorophyllgrün und schliefslich schmutziggelb. *Vanadinschwefelsäure* färbt anfangs violettroth, schliefslich braunroth. Die *Methoxylbestimmung* in der Base selbst gab schwankende Resultate, was dem Alkoholgehalte derselben zuzuschreiben ist. Dagegen ergab das Hydrojodid auf zwei Methoxylgruppen stimmende Zahlen. — *Salzsaures Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4HCl + 5H_2O$, aus Wasser, und $C_{21}H_{17}NO_4Cl + 4H_2O$ aus Alkohol krystallisirt, ist wie alle Salze des farblosen Alkaloids prächtig gelb gefärbt; es ist in reinem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem schwer löslich. Beide Formen geben ihr Krystallwasser über Schwefelsäure nur langsam ab, leicht dagegen bei 100°. — Das *Jodhydrat*, $C_{21}H_{17}NO_4, HJ$, wurde erhalten beim Versuch, Jodmethyl durch Erhitzen im Wasserbade an Chelerythrin zu addiren. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — *Chelerythrinplatinchlorid*, $(C_{21}H_{17}NO_4HCl)_2PtCl_4$, bildet feine, goldgelbe, wasserfreie Nadeln. — Das *Chelerythringoldchlorid*, $C_{21}H_{17}NO_4, HCl + AuCl_3$, fällt als amorpher, rothbrauner Niederschlag, kann aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt werden und erscheint dann in langen, glänzenden, braunen, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 233°. — *Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$, ist in der Sanguinariawurzel in weit geringerer Menge vorhanden, als Chelerythrin. Es krystallisirt aus Essigester in weifsen, meist büschelig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 213°, aus Chloroform oder Alkohol in Warzen. Es löst sich auch und zwar leichter als Chelerythrin in Aceton und Methylalkohol. An der Luft färbt sich das Sanguinarin oberflächlich roth. Es verliert sein Krystallwasser — unter Umständen krystallisirt es nur mit $^1/_2$ Mol. Wasser — noch nicht bei 100°. *Die Salze des Sanguinarins* sind blutroth, ihre Lösung wird durch Ammoniak völlig entfärbt. Die Lösungen der Base zeigen, namentlich in nicht ganz reinem Zustande, blauviolette Fluorescenz. *Von concentrirter Schwefelsäure* wird die Base mit dunkel rothgelber, von *concentrirter Salpetersäure* mit braungelber, von Erdmann's *Reagens* mit orangerother Farbe gelöst, letztere geht nach längerer Zeit unter Trübwerden der Lösung in Scharlachroth über. Froehde's *Reagens* färbt die Base carminroth, dann rothgelb, schliefslich schmutzigbraun. *Vanadinschwefelsäure* färbt erst dunkelgrün, dann bordeauxroth und endlich braun. — Die *Methoxylbestimmung* nach Zeisel ergab in der freien Base das Vorhandensein von *einer* Methoxylgruppe. — *Salzsaures Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4, HCl$

$+ 2H_2O$, krystallisirt in rothen, langen, dünnen Nadeln, welche nach dem Trocknen Seidenglanz und die Farbe des sublimirten Alizarins zeigen. Sie sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; weit schwerer in verdünnter Salzsäure. Bei 100° verliert das Salz nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure, es wurde daher lufttrocken analysirt. — *Sanguinarinnitrat*, $C_{20}H_{15}NO_4$, $HNO_3 + H_2O$, ist in Farbe und Löslichkeit dem Hydrochlorat ähnlich. — *Sanguinarinplatinchlorid*, $(C_{20}H_{15}NO_4HCl)_2, PtCl_4 + H_2O$, wurde als gelbes, amorphes Pulver gefällt. Es ist bei 100° getrocknet wasserfrei. — *Sanguinaringoldchlorid*, $C_{20}H_{15}NO_4$, $HCl + AuCl_3$, fällt als braunrother, flockiger Niederschlag und ist in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig löslich. — *γ-Homochelidonin*, $2(C_{21}H_{21}NO_5) + C_2H_3O_2C_2H_5$, krystallisirt aus Essigester in grofsen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche von beigemengtem Protopin oder β-Homochelidoninkrystallen durch Auslesen getrennt werden konnten. Sie verlieren bei 100° Essigester und schmelzen dann bei 169°. Die Reactionen der Base stimmen mit denen des β-Homochelidonins überein, welches Selle aus der Chelidoninwurzel isolirte. — *γ-Homochelidoninplatinchlorid* hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$ und fällt als hellgelber, amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag aus. — *γ-Homochelidoningoldchlorid*, $C_{21}H_{21}NO_5HCl + AuCl_3$, ist ein amorpher, gelber Niederschlag. — Die *Methoxylbestimmung* ergab das Vorhandensein von zwei Methoxylgruppen im γ-Homochelidonin. — *γ-Homochelidoninmethyljodid* wurde aus der reinen Base durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_5 . CH_3J$. Mit Silberoxyd geht das Salz in eine Ammoniumbase über, aus welcher ein amorphes *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}NO_5)_2PtCl_4 + 4H_2O$, erhalten wurde, das bei 100° sein Wasser abgiebt. Das γ-Homochelidonin ist also eine tertiäre Base. — *S-Protopin*, $C_{20}H_{17}NO_5$, ist nach der Ansicht von Ernst Schmidt identisch mit dem von O. Hesse [1]) im Opium gefundenen Protopin, ferner mit einer von Eykman [2]) aus der Wurzel von Macleya cordata isolirten und Macleyin genannten Base, trotzdem für beide die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ aufgestellt worden ist. Dasselbe Protopin findet sich auch in der Chelidoninwurzel (s. unten). Die Basen verschiedenen Ursprungs stimmen in einer Reihe charakteristischer Eigenschaften überein, insbesondere im Schmelzp. 207° und darin, dafs sie sich frisch

[1]) Ann. Chem., Suppl. 8, 318. — [2]) Tokio Daigaku X.

gefällt in Aether reichlich lösen und schon nach kurzer Zeit aus dieser Lösung in Form feiner, zu Warzen vereinigter Nadeln wieder auskrystallisiren. Das S-Protopin wird am besten durch Umkrystallisiren des Sulfats oder Hydrochlorats aus Alkohol, Fällen der wässerigen Salzlösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren der Base aus einem Gemenge von viel Chloroform mit wenig Alkohol oder Essigester gereinigt. Je nach Concentration und anderen Nebenumständen erscheinen dann weifse, warzenförmige Gebilde oder farblose, glänzende, monokline Krystalle. Beide Formen zeigen den gleichen Schmelzpunkt. Das S-Protopin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton schwer löslich, leichter löst es sich in Chloroform. In Kali- oder Natronlauge ist das Alkaloid unlöslich, es löst sich aber etwas in Ammoniak. Eine Methoxylgruppe konnte nicht nachgewiesen werden. *Concentrirte Schwefelsäure* löst mit blauvioletter Farbe, welche bald schmutzigviolett und vom Rande her grün wird. *30 proc. Salpetersäure* wird von Protopin gelb gefärbt, ebenso anfangs das Erdmann'sche *Reagens*, dessen Färbung aber dann in Blauviolett, Blau und Grün übergeht, um schliefslich wieder gelb zu werden. Froehde's *Reagens* löst das Alkaloid mit blauer, vom Rande allmählich in Grün übergehender Farbe. *Vanadinschwefelsäure* färbt sich rothviolett, dann tiefblau. — *S-Protopinplatinchlorid*, $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, fällt als voluminöser, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen krystallinisch wird. Es verliert bei 100° 2 Mol. Wasser. — *S-Protopingoldchlorid*, $C_{20}H_{17}NO_5, HCl + AuCl_3$, bildet ein rothbraunes, amorphes Pulver. — *B) Ueber das Protopin aus der Wurzel von Chelidonium majus* (Georg Koenig). Das Alkaloid ist in dieser Wurzel von Selle[1]) gefunden worden. Verfasser hat es aus einem Präparate von E. Merck nach der Methode von Selle isolirt und mit dem Sanguinaria-Protopin verglichen, mit dem es in Allem übereinstimmt. Nur konnte Verfasser aus dem Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bei 100° alle 4 Mol. Krystallwasser entfernen, während aus dem S-Protopinplatinchlorid bei dieser Temperatur nur zwei entwichen waren (s. oben). Diese Verschiedenheit bleibt unaufgeklärt. Der Schmelzpunkt des *Ch.-Protopingoldchlorids*, $C_{20}H_{17}NO_5HCl + AuCl_3$, wurde zu 198° gefunden. — *C) Ueber das Chelerythrin der Wurzel von Chelidonium majus* (Georg Koenig). Das Alkaloid ist in der Wurzel nur in geringer Menge enthalten und wurde durch eine umständ-

[1]) Arch. Pharm. 228, 456.

liche Krystallisationsmethode isolirt, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden mufs. Es erwies sich in allen Stücken mit dem Sanguinaria-Chelerythrin identisch. Analysirt wurden die freie Base, das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz.

In der Einleitung zu vorstehend referirten Abhandlungen giebt Ernst Schmidt eine Zusammenstellung der bisher in verschiedenen Papaveraceen gefundenen Alkaloide. Ferner sind dort die Resultate der Untersuchung der physiologischen Wirkung von Chelidonin, α- und β-Homochelidonin, Sanguinarin, Chelerythrin und Protopin zusammengestellt. Endlich wird hervorgehoben, dafs das Chelerythrin nicht, wie gemeinhin angenommen wird, der Träger der Giftigkeit von Chelidonium majus ist. *Tf.*

N. Orlow. Zur Pharmakochemie von Chelidonium majus [1]). — Es wird ein neues Verfahren beschrieben, mittelst Pikrinsäure aus dem *Chelidonium majus* das *Chelidoxanthin* abzuscheiden. Es wurde aus dieser Pflanze auch ein neues Alkaloid dargestellt *(Chelilysin)*, das noch näher zu untersuchen ist. Das Chelidoxanthin ist stickstoffhaltig und verhält sich wie ein Alkaloid; es wurde die Einwirkung verschiedener Reagentien auf dasselbe studirt. Frisches Kraut liefert 0,005 bis 0,01 Proc. Chelidoxanthin und bedeutend weniger Chelilysin. *Ld.*

G. Hell und Co. Ueber die Beurtheilung des officiellen Chinintannates der österreichischen Pharmakopoe [2]). — Die für die Prüfung des *Chinintannates* von der Pharmakopoe gegebene Vorschrift wird als unbrauchbar bezeichnet; es soll von dem Präparate Folgendes verlangt werden: Es sei ein gelblichweifses, geruchloses Pulver von zusammenziehendem, schwach bitterem Geschmack, das durch Trocknen bei 100° 8 bis 10 Proc. Feuchtigkeit verliert und, getrocknet, 22 bis 23 Proc. Chinin und geringe Mengen Schwefelsäure enthält. Mit Wasser erwärmt, schmilzt es zu einer schwefelgelben Masse. In Wasser und concentrirtem Alkohol sei es nur theilweise löslich. Es löse sich in 20 Thln. heifsen 80proc. Weingeistes zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit auf und scheide beim Erkalten ungefähr ein Siebentel seines Gewichtes aus. Mit dem gleichen Gewichte 70proc. Alkohols erwärmt, löse es sich zu einer klaren, honigbraunen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten nichts ausscheiden soll. *Ld.*

Zd. H. Skraup und F. Konek von Norwall. Ueber neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden [3]). — All-

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 325—328, 689—691. — [2]) Chem. Centr. 64, I, 270. — [3]) Ber. 26, 1968—1970.

gemein wird angenommen, dafs die *Chinaalkaloide* ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthalten. Ob das zweite Stickstoffatom secundär oder tertiär ist, blieb zweifelhaft. Ein Beweis ist hier nur zu erbringen, wenn es z. B. beim Cinchonin gelingt, die Einwirkung eines Halogenalkyls so zu richten, dafs dieses ausschliefslich mit jenem Stickstoffatom in Reaction tritt, das intact bleibt, wenn die bekannten Halogenalkyladditionsproducte entstehen, deren quaternäre Natur gesichert ist. Je nachdem die neue Verbindung quaternär oder Salz einer Ammoniakbase ist, ergiebt sich dann die Natur des zweiten Stickstoffatoms. Solche Isomere lassen sich gewinnen, wenn man die jodwasserstoffsauren Salze mit Jodäthyl behandelt. So wurden durch Erhitzen der sogen. neutralen jodwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zusammensetzung $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ bezw. $HJ.C_{20}H_{24}N_2O_2H_5J$ erhalten, die schön krystallisirte, gelbe Salze sind und, mit Ammoniak zersetzt, dunkelgelbe bis orangerothe; basische Verbindungen der Formeln $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ bezw. $C_{20}H_{24}N_2O_2H_5J$ abscheiden. Diese gehen, abermals mit Jodäthyl erhitzt, in die schon bekannten Dijodäthyladditionsproducte über; isomer mit den früher erwähnten, gemischten Verbindungen HJ. Alkaloid . C_2H_5J sind Salze, die aus den bekannten Monojodäthylaten durch Neutralisiren mit Jodwasserstoff entstehen. Die Eigenschaften der neuen Isomeren machen es sicher, dafs auch sie quaternäre Jodide sind, dafs deshalb beide Stickstoffatome der bekannten Chinaalkaloide tertiär gebunden sind. Ihre Färbung giebt der öfter ausgesprochenen Vermuthnng Gewifsheit, dafs die Chinaalkaloide bei Anlagerung ein Molekül einer einbasischen Säure oder eines Halogenalkyls mit jenem Stickstoffatom binden, das nicht dem Chinolinring angehört. *Ld.*

H. Skraup. Einige Umwandlungen des Chinins [1]). — Von den füher von Skraup und Schubert [2]) aus den Jodwasserstoffadditionsproducten des Chinins gewonnenen jodfreien Substanzen haben sich einige bei näherer Untersuchung als Gemische erwiesen. Neuerdings wurden neben regenerirtem Chinin noch zwei von diesem verschiedene Alkaloide isolirt, von denen eines, ein Isomeres des Chinins, *Pseudochinin*, das andere *Nichin* genannt wird. Die jodfreien Basen entstehen, wenn man die Jodadditionsproducte des Chinins anhaltend mit Wasser, mit oder ohne Alkalizusatz, kocht, ferner beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 428—454. — [2]) Daselbst 12, 688.



bei der Behandlung mit Silbersalzen. Letztere bilden viel Nichin, alkoholisches Kali liefert etwa gleiche Mengen der drei Basen, kochendes Wasser erzeugt nur sehr wenig Nichin. Die Zusammensetzung des *Nichins* ergab sich zu $C_{19}H_{24}N_2O_2$, d. i. Chinin weniger einem C. Die Annahme, dafs dieser Körper seine Entstehung einer Verunreinigung des Chinins verdanke, ist ausgeschlossen, weil jedes Chinin, auch das bei der Nichindarstellung regenerirte, in gleicher Weise Nichin liefert. Die Abspaltung des Kohlenstoffs geht erst bei den Reactionen vor sich, denen das fertige Jodwasserstoffadditionsproduct unterworfen wird. Aus den Reactionsflüssigkeiten mit kochendem Wasser oder Silbersulfatlösung konnten durch Wasserdampf geringe Mengen eines neutral reagirenden, Silbernitratlösung energisch reducirenden Körpers übergetrieben werden, wohl Formaldehyd. — Das *Pseudochinin* ist dem Chinin sehr nahe verwandt, es liefert ein Jodwasserstoffadditionsproduct, das dem des Chinins sehr ähnlich ist und bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali ebenfalls in *Chinin*, *Nichin* und *Pseudochinin* übergeht, so dafs also Chinin und Pseudochinin wechselseitig in einander überführbar sind. Nichin dagegen bildet ein ganz anderes Jodwasserstoffadditionsproduct, welches mit alkoholischem Kali neben regenerirtem Nichin ein neues Isomeres desselben, das *Pseudonichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, liefert. — *Zersetzung des Chinintrihydrojodids mit Kalilauge.* 1 Thl. Jodwasserstoffadditionsproduct wird mit 7 Thln. Alkohol, 7 Thln. Wasser und 1,5 Thln. Aetzkali geschüttelt und die entstehende Lösung gekocht. Nach etwa einer Stunde zeigt sich der aus einer Probe durch Wasser gefällte harzige Niederschlag nach dem Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaligem Fällen mit Ammoniak (zur Entfernung mitgerissenen Jodkaliums) als jodfrei. Nach dem Wegkochen des Alkohols und Einengen scheiden sich die Basen ölig ab, sie werden mehrmals unter Wasser umgeschmolzen und erstarren beim Erkalten zu einem theilweise krystallinischen Harz. Dasselbe wird in 7 Thln. 95 proc. Alkohol heifs gelöst und $^3/_4$ Thle. Oxalsäure in die Lösung eingetragen. Es scheidet sich alsbald das saure Oxalat des Nichins ab, welches mit Alkohol gewaschen wird. Aus 200 Thln. Chinin entstehen 60 bis 70 Thle. dieses Salzes. Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisirt nach dem Einengen und längerem Stehen oder Einwerfen eines fertigen Krystalles das saure *Pseudochininoxalat* aus, welches mit eiskaltem Alkohol gewaschen werden kann. Die Mutterlauge wird ins Sulfat verwandelt und durch Umkrystallisiren das Chininsulfat isolirt. — *Nichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Das Oxalat wird aus heifsem Wasser

umkrystallisirt oder besser in das saure Hydrochlorat verwandelt, wobei die Salze des Chinins und Pseudochinins in der Mutterlauge bleiben. Das freie Nichin fällt aus der Lösung seiner Salze beim Zusatz von Alkali als rasch krystallisirendes weifses Harz, beim Erkalten heifser Lösungen in weifsen Nadeln. Es färbt sich im Lichte allmählich gelb, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht, doch merklich schwerer als Chinin. Es kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Mit Chlor und Ammoniak liefert es Chininreaction, es fluorescirt bei Gegenwart freier Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure schön blau, kaum aber in salzsaurer Lösung. Aus Wasser und verdünntem Alkohol krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser, welche schon im Vacuum entweichen. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf bei 102°, die wasserfreie bei 146°. $[\alpha]_D$ fand sich in 10 proc. Alkohollösung (98 proc. Alkohol) = — 129,021°. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde gefunden zu:

	72,79	72,39	73,29	73,13	72,63	73,37	72,34	im Mittel	72,85 Proc.
resp.	7,96	7,50	8,29	7,91	7,36	7,67	7,46	„ „	7,73 „

während sich berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$ 74,07 resp. 7,40, für $C_{19}H_{22}N_2O_2$ 73,55 resp. 7,09 und für $C_{19}H_{24}N_2O_2$ 73,04 resp. 7,69. Die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O_2$ wird auch durch die Analyse der Salze bestätigt. *Neutrales Sulfat*, $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4$, $10H_2O$. — Aus der verdünnten alkoholischen Lösung der Base fallen beim Neutralisiren mit Schwefelsäure je nach Umständen feine, weifse Prismen oder durchsichtige, schiefe Tafeln aus. Letztere gehen beim Umkrystallisiren oder auch Stehen in der Mutterlauge oder Reiben mit dem Glasstabe in erstere über. Beide verwittern an der Luft und sind in Wasser und Weingeist leichter löslich als Chininsulfat. Meist enthält das Salz weniger Schwefelsäure als der Formel des Neutralsalzes entspricht. Leichter ist das *saure Nichinsulfat*, $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2SO_4$, $3^1/_2H_2O$, von constanter Zusammensetzung zu erhalten, es krystallisirt in dicken Säulen oder feinen, weifsen Nadeln, löst sich in Wasser ziemlich leicht, nicht in absolutem Alkohol, so dafs es durch letzteren leicht aus wässeriger Lösung abgeschieden werden kann. Das Krystallwasser entweicht rasch bei 100°. Längere Zeit bei 125 bis 130° gehalten, liefert das Salz keine krystallisirende Base mehr. — Das *saure Hydrochlorid*, $C_{19}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$, ist in kaltem Wasser mäfsig leicht, schwerer in concentrirter Salzsäure und in Alkohol löslich, es zersetzt sich erst über 200° und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 234 bis 237°. — Das *saure Hydrojodid*, $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$, ist gleichfalls

wasserfrei und krystallisirt aus Jodwasserstoff enthaltendem verdünntem Alkohol in gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen vom Schmelzp. 221 bis 222°. — Das *saure Nichinoxalat*, $C_{19}H_{24}N_2O_2(H_2C_2O_4)_2$, ist auch in kochendem Wasser schwer, in heifsem Wasser mäfsig leicht löslich. Es krystallisirt wasserfrei in zu Drusen vereinigten mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 194°. — Das *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_6$, wurde nur amorph erhalten, das Golddoppelsalz nur als Oel. — Die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Nichin* verläuft ganz wie die auf Chinin. Eine in Alkalien unlösliche Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$ entsteht beim Erwärmen der Base mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7. Das Gemisch erstarrt zu einem weichen Krystallklumpen und wird unter erneutem Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure 2½ Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten die Masse zerrieben und mit Alkohol gewaschen. Sie scheidet sich aus heifsem 50 proc. Alkohol wasserfrei in verwachsenen Fäden ab und schmilzt bei 227° unter Schäumen. Wird das Salz mit etwas mehr als 2 Mol. Ammoniak in Alkohol übergossen, so löst es sich farblos auf und nach Zusatz des vierfachen Volumens Wasser fällt die Substanz $C_{19}H_{24}N_2O_2, HJ$ als bald erstarrendes Oel. Die Krystalle sintern bei etwa 60°, erstarren wieder und schmelzen dann unscharf bei 165 bis 170°. — Wird mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,90 24 Stunden im Wasserbade erwärmt, so löst sich eine Probe in Alkalilauge vollständig auf und wenn wie bei der alkaliunlöslichen Substanz verfahren wird, so erhält man gelbe, feine Nadeln der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2O_2, (HJ)_3$, welche in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leicht löslich sind und bei 219 bis 220° schmelzen. Die Entstehung dieser Substanz erfolgt unter Ersatz von CH_3 durch H und zeigt nach Ansicht des Verfassers, dafs im Nichin der Methoxychinolinkern intact ist und dafs die eigenthümliche Abspaltung von einem Kohlenstoff in der „zweiten Chininhälfte“ eingetreten sein mufs. — *Isonichin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, entsteht, wenn die in Alkali unlösliche Jodwasserstoffverbindung des Nichins in gleicher Weise behandelt wird, welche vom Chininadditionsproduct zum Nichin führt. Das Oxalat bleibt in der Mutterlauge des regenerirten Nichinoxalats und diese Mutterlauge liefert das Isonichin als in Aether und Alkohol schwerer als Nichin lösliche Base vom Schmelzp. 208 bis 209°, welche aus verdünntem Alkohol in benzoësäureähnlichen Schuppen krystallisirt, in alkoholischer Lösung alkalisch reagirt, in schwefelsaurer Lösung blau fluores-

cirt und mit Chlorwasser und Ammoniak eine intensiv grüne Fällung liefert. Das *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, H_2PtCl_6, fällt aus heifser Lösung in mikroskopischen Prismen. — *Einwirkung von Jodäthyl auf Nichin.* — Wird Nichin mit einem grofsen Ueberschufs von Jodäthyl mehrere Tage stehen gelassen oder aber in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. Jodäthyl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach Verdunsten des Alkohols gebildetes Perjodid durch Natriumbisulfit zerstört, so erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe, säulenförmige Krystalle vom Schmelzp. 137°, welche ziemlich luftbeständig sind, sich bei 100° aber rasch dunkel färben und die Zusammensetzung eines *Dijodäthylnichins*, $C_{19}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2$, 2 aq., zeigen. — Wird die concentrirte alkoholische Lösung des Nichins mit 1 Mol. Jodäthyl vermischt, so fallen bald feine Nadeln aus, welche, mit Aetheralkohol gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt, bei 153 bis 154° schmelzen und sich als *basisch jodwasserstoffsaures Nichin*, $(C_{19}H_{24}N_2O_2)HJ$, erweisen. Es erinnert dies an das Verhalten des secundär-basischen Thallins, bei welchem Jodäthyl ebenfalls in der Hauptsache Hydrojodid auskrystallisiren läfst, während tertiäre Base in der Mutterlauge bleibt. Im vorliegenden Falle konnte jedoch die Entstehung einer tertiären Base nicht nachgewiesen werden. Dagegen spricht für die secundäre Natur des *Nichins* sein *Verhalten gegen salpetrige Säure.* Wenn Nichin in stark salzsaurer Lösung unter Kühlung mit einer concentrirten Natriumnitritlösung versetzt wird, so tritt bald milchige Trübung ein und es scheidet sich ein langsam krystallisirendes Harz ab. Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserfreien Tafeln vom Schmelzp. 172°, Alkali zersetzt ihn unter Abscheidung einer Base und Bildung von Alkalinitrat. Er ist also wohl das *Nitrat des Nitrosoisonichins*, worauf auch die vollständige Analyse stimmt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, nicht aber in heifsem Wasser, sehr leicht löslich. — Das freie *Nitrosonichin*, $C_{19}H_{23}N_2O_2$, NO, scheidet sich als gelbliches Harz ab, das unter Wasser allmählich erhärtet. Mit Salpetersäure liefert es das Nitrat zurück. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt es Grünfärbung. Bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure konnte die Bildung von Nichin nicht nachgewiesen werden, so dafs die Natur des Körpers als Nitrosamin und damit auch die secundäre Natur des Nichins noch nicht zweifellos constatirt erscheint. — *Pseudochinin.* Das oben erwähnte, aus der Mutterlauge des Nichinoxalats auskrystallisirende Oxalat enthält, wie besondere Versuche darthaten,

aufser geringen Mengen von Verunreinigungen (Chinin) wesentlich nur *eine* Base. Früher waren drei verschiedene Nitrate isolirt worden, aber es hat sich herausgestellt, dafs sie einer und derselben Base angehören. Das *Pseudochinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird aus der Lösung seiner Salze in etwa 25 proc. heifsem Alkohol durch Ammoniak in wasserfreien Prismen gefällt, welche bei 190 bis 191° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser fast nicht, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem leicht löslich. Aether löst sehr wenig. Die salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Lösung fluorescirt wie Chinin; Chlorwasser und Ammoniak erzeugt Chininreaction. 100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. 0,9641 lösten bei 22° 0,363, 0,375 und 0,388 Thle. der Base, welche aus den oben erwähnten verschiedenen Nitraten stammte. $[\alpha]_D$ wurde in 10 proc. Lösung in 98 proc. Alkohol bestimmt zu — 164,44°. — *Neutrales Nitrat* wird meist wasserhaltig von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, HNO_3, H_2O, unter Umständen aber auch wasserfrei erhalten. Das wasserhaltige Salz bildet Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem reichlich löslich und löst sich leicht in Alkohol. Es sintert bei 130°, verliert Wasser und das trockene Salz schmilzt dann wieder bei 220° unter Zersetzung. — Das *basische Nitrat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HNO_3$ $3H_2O$, bildet lange, weifse Nadeln, in Wasser wie in Alkohol schwer löslich, verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum und schmilzt bei 175 bis 177°. — Das *neutrale Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$, $^1/_2$ aq., krystallisirt aus heifsem Wasser in spröden Prismen, welche ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und bei 256 bis 257° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber leicht in überschüssiger Salzsäure und diese Lösung trocknet glasig ein. Ebenso wenig wie das saure Hydrochlorat konnte das Sulfat krystallisirt erhalten werden. — Das *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_6$, bildet in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche, wasserfreie Blättchen. — *Jodwasserstoffadditionsproduct des Pseudochinins*, $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$, wird gebildet beim Erwärmen der Base mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7, wobei Lösung eintritt und erst beim Erkalten ein Oel sich abscheidet. Wird dieses mit Alkohol behandelt, so bleiben Krystalle zurück, welche mit dem Chininderivat in Schmelzpunkt, Form, Löslichkeit und Zusammmensetzung, sowie im Verhalten gegen Ammoniak und alkoholisches Kali übereinstimmen. Trotzdem scheint dem Verfasser die Identität beider Producte zweifelhaft. — Das von Lippmann und Fleifsner aus Chinin durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff erhaltene

Isochinin ist nach den Versuchen des Verfassers ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Basen. — Schliefslich wurde eine vergleichende Voruntersuchung des Verhaltens von *Chinin*, *Pseudochinin* und *Nichin* bei der *Oxydation* gemacht und constatirt, dafs unter gleichen Bedingungen *Kaliumpermanganat* die neuen Basen rascher angreift und zu gröfseren Theilen in alkaliunlösliche Stoffe überführt, als das Chinin. Aufserdem liefert Chinin an flüchtigen Säuren nur Ameisensäure, Pseudochinin daneben etwas Essigsäure, welche beim Nichin vorherrscht. Aehnliches wurde bei der Oxydation mit Chromsäure beobachtet. Bei der Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit auf Chininsäure nach der früher vom Verfasser gegebenen Vorschrift standen die Ausbeuten bei Chinin, Pseudochinin und Nichin im Verhältnifs 1,40 : 0,64 : 0,22. *Tf.*

Ed. Lippmann und F. Fleifsner. Ueber Isochinin und Nichin[1]). — Im Gegensatz zu Skraup[2]) halten die Verfasser daran fest, dafs ihr aus Hydrojodchinin dargestelltes „*Isochinin*“ eine einheitliche Substanz sei. Sie fanden, dafs sich ihre Base als ziemlich schwer lösliches, neutrales Hydrochlorid reinigen läfst und dafs die daraus hergestellte Base die gleichen Eigenschaften zeigt, wie die nach der früheren Methode durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigte. Der Schmelzpunkt wurde neuerdings zu 185° gefunden (ursprünglich 186°, später irrthümlich in 182° corrigirt). Eine Base vom Schmelzpunkt des Pseudochinins, 190 bis 191°, konnten die Verfasser nicht auffinden. — Sie haben des weiteren *Nichin* nach den von Skraup angegebenen Methoden, sowie aus Hydrojodchinin mit Silbernitratlösung dargestellt und ein aus wasserhaltigem Aether krystallisirendes, in diesem schwer lösliches Hydrat $3\,C_{19}H_{24}N_2O_2, 2\,H_2O$ analysirt. Im Uebrigen decken sich ihre Resultate mit denen von Skraup. Die von letzterem gegebene Bildungsgleichung für Nichin:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O = CH_2O + C_{19}H_{24}N_2O_2$$

zweifeln sie an, weil es ihnen nicht gelang, selbst bei Verwendung von 50 g Hydrojodchinin, die Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure zu constatiren. *Tf.*

O. Hesse. Vorläufige Mittheilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin[3]). — Salzsaures Chinin, mit rauchender Salzsäure bei 85° behandelt, geht unter Addition der Salzsäure in *Hydrochlorchinindichlorhydrat*, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2, 2\,HCl$, über. Wird dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure

[1]) Monatsh. Chem. 14, 553—558. — [2]) Vgl. vorhergehendes Referat. — [3]) Ann. Chem. 276, 125—127.

gelöst, so entsteht *Hydrochlorchininsulfonsäure*. *Cinchonidin* verhält sich ganz ähnlich. Aus dem Conchinin wird leicht das Dichlorhydrat der Hydrochlorbase, $C_{20}H_{23}ClN_2O_2$, 2HCl, gewonnen, welches durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure in die Sulfonsäure übergeht. In den Mutterlaugen des Dichlorhydrates bleiben zwei Basen, *α*- und *β-Isoconchinin*, gelöst. *Ld.*

Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von Chinin und Homologen desselben aus Cupreïn[1]). D. R.-P. Nr. 64832 vom 5. Mai 1891. — Man erhitzt in einem Autoclaven eine Lösung von 3,10 kg Cupreïn und 0,25 kg Natrium in 30 kg Methylalkohol unter Hinzufügen von 1 kg Methylbromid zehn Stunden lang auf 120 bis 130°. Der vom Alkohol befreite Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge behandelt und aus dem trockenen Rückstande das *Chinin* mit Aether ausgezogen. Das Methylbromid kann auch durch Methylchlorid, -jodid, -nitrat oder -sulfat ersetzt werden. Wendet man an dessen Stelle die entsprechenden Aethyl- oder Propylverbindungen an, so erhält man *Aethylcupreïn* (*Chinäthylin*, Schmelzp. 160°) bezw. *Propylcupreïn* (*Chinopropylin*, Schmelzp. 164°). Alle diese Aether des Cupreïns zeigen in verdünnter, schwefelsaurer Lösung eine prächtige blaue Fluorescenz. *Sd.*

Rudolph von Bucher. Ueber das Chitenin[2]). — Die Darstellung des *Chitenins* wird dadurch vereinfacht, dafs nach beendeter Oxydation[3]) die Reactionsmasse mit dem gleichen Volumen Alkohol 15 Minuten gekocht und die entstehende Chiteninlösung vom Braunstein filtrirt wird. Wird nun der Alkohol weggekocht, so fällt beim Erkalten das Chitenin aus in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. der theoretisch möglichen Menge. — Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin nach der Schotten-Baumann'schen Methode ergab kein Resultat, wohl aber wurde ein *Monobenzoylderivat*, $C_{19}H_{21}N_2O_4C_6H_5CO$, erhalten, als wasserfreies Chitenin mit $2^1/_2$ Thln. Benzoylchlorid zwei Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Das Chitenin ballt sich ohne Salzsäureentwickelung zu Klumpen zusammen, nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Aether wird mit Alkohol aufgenommen und mit Aether das Chlorhydrat krystallinisch gefällt. Durch Soda wird aus seiner Lösung das freie Benzoylproduct amorph abgeschieden. Es ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser und Ligroin nicht oder wenig löslich und

---

[1]) Ber. 26, Ref. 68. — [2]) Monatsh. Chem. 14, 598—611. — [3]) Skraup, Ann. Chem. 199, 344.

schmilzt bei 85°. — Das *Chloroplatinat* des Benzoylchitenins, $C_{19}H_{21}N_2O_4, C_6H_5.CO, H_2PtCl_6$, ist ein hellgelbes, krystallinisches, in verdünnter Salzsäure sehr schwer lösliches Pulver. — Bei der Verseifung mit Alkali liefert das Benzoylchitenin Chitenin zurück. — Wird Chitenin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so tritt Lösung ein, es entsteht eine gummiartige Substanz, aus welcher ein krystallinisches, schwer lösliches Platindoppelsalz gewonnen wurde, dessen Analysenzahlen auf das Vorliegen eines *Triacetylchitenins* deuten. — Mit Alkohol und Salzsäure läſst sich das Chitenin äthyliren, nach dem Eindampfen der Reactionsmasse zur Syrupsconsistenz tritt reichliche Krystallisation ein. Die Krystalle werden durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Aether, wobei gefärbte Antheile zuerst ausfallen, gereinigt. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base bereitet. Diese fällt amorph, löst sich in wasserhaltigem Aether auf und scheidet sich beim Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium in derben, weiſsen Nadeln aus, welche durch Wasser leicht vom Chlorcalcium befreit werden können. Sie wurden nochmals aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt. Der *Chiteninäthyläther*, $C_{19}H_{21}N_2O_4(C_2H_5)$, schmilzt bei 198°. Bei der Verseifung mit Natronlauge geht er glatt in Chitenin über. Wird er mit Benzoylchlorid gekocht, so wird Benzoylchitenin vom Schmelzp. 85° gewonnen. Jodäthyl erzeugt mit dem Chiteninäthyläther beim Kochen in alkoholischer Lösung ein *Jodäthylat*, $C_{19}H_{21}N_2O_4, C_2H_5, C_2H_5J$. Salpetrige Säure wirkt auf Chiteninäthyläther nicht ein. Das Chitenin ist also doppelt tertiär-basisch. — *Chitenin und Jodwasserstoffsäure.* Das Chitenin erwies sich nicht fähig, gleich dem Chinin Jodwasserstoff zu addiren. Werden 5 g Chitenin mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 etwa drei Stunden am 50° warmen Rückfluſskühler zum Sieden erhitzt, so entweicht kein Jodmethyl mehr und nach dem Abdestilliren der Säure im Vacuum bleibt eine zähe, amorphe Masse, welche mit heiſsem Wasser verrührt und mit Natriumbisulfat von Jod befreit wird. Beim Erkalten fällt dann das sehr schwer lösliche Sulfat des Spaltungskörpers krystallinisch aus. Dieses wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und in heiſser Lösung mit Soda zersetzt. Dabei fällt die Base sofort in farblosen Prismen, während sie aus concentrirteren Lösungen gallertartig ausfällt. Das *Chitenol*, $C_{18}H_{20}N_2O_4, H_2O$, ist in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich, leicht in Säuren und Alkalien. Aus letzterer Lösung wird es von Kohlensäure wieder abgeschieden. Bei 120° verliert die Substanz 1 Mol. Wasser, über 270° erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Das salzsaure Salz giebt mit wenig Eisenchlorid eine rothe Färbung. Chlorwasser und Ammoniak erzeugt Chininreaction. — Das *Sulfat*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, H_2SO_4, H_2O, bildet feine, hellgelbe Blättchen, ist luftbeständig und verliert sein Krystallwasser nur langsam bei 120°, es löst sich erst in etwa 330 Thln. kochenden Wassers. — Das *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, $2HCl + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in Tafeln. Das *Chitenolchloroplatinat*, $(C_{18}H_{20}N_2O_4HCl)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt in gelben Prismen. Ein Goldsalz constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden. — Die Oxydation des Chitenols hat bisher nicht zu krystallinischen Producten geführt. *Tf.*

Wilhelm Koenigs. Ueber Oxydationsproducte des Apocinchens[1]. — Nach früheren[2] Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter ist das *Apocinchen* entsprechend der Formel $C_9H_6N.C_{10}H_{12}.OH$ zusammengesetzt; es enthält einen Chinolinrest und einen in Stellung Py-3 damit verbundenen homologen Phenolrest $C_{10}H_{12}.OH$. Durch Oxydation seines Aethyläthers mit Salpetersäure wurde die *Aethylapocinchensäure*, $C_9H_6N.C_8H_7(CO_2H).OC_2H_5$, und daraus durch Abspaltung von Aethyl und Kohlendioxyd das *Homapocinchen*, $C_9H_6N.C_8H_8.OH$, erhalten, wonach die Formel des Apocinchens weiter in $C_9H_6N.C_8H_7(C_2H_5)OH$ aufgelöst werden kann. Es sollte nun ermittelt werden, ob das Homapocinchen den Benzolkern des Phenolrestes $C_8H_8.OH$ direct an das Py-3-Kohlenstoffatom des Chinolins gebunden enthält, oder ob noch ein oder zwei Kohlenstoffatome sich zwischen dem Chinolin- und Benzolrest befinden. Dafs keine *zwei* Kohlenstoffatome als Zwischenglieder zwischen beiden Ringen stehen, wurde schon früher[3] durch Synthese der drei isomeren Hydroxybenzyllepidine, von denen keines mit dem Homapocinchen übereinstimmt, gezeigt. Die vorliegende Untersuchung führt den Nachweis, dafs *überhaupt kein* Kohlenstoffatom zwischen Chinolin- und Benzolrest eingeschaltet ist, dafs Homapocinchen und Apocinchen also Derivate des Py-3-Phenylchinolins, $C_9H_6N.C_6H_5$, sind. — Bei der Oxydation des Aethylapocinchens mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen neben Aethylapocinchensäure zwei neue krystallisirte Producte, das *Ketoäthylapocinchen*, $C_9H_6N.C_6H_2(C_2H_5)(CO.CH_3).OC_2H_5$, und das *Lacton der Aethylapocinchenoxysäure*:

$$C_9H_6N.C_6H_2(OC_2H_5).\underset{\displaystyle CO\text{———}}{\overset{|}{}}CH.\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{}}CH_3.$$

[1]) Ber. 26, 713—721; als Mitarbeiter ist Karl Bernhart genannt. — [2]) JB. f. 1881, S. 940; f. 1885, S. 1707; f. 1887, S. 2209. — [3]) JB. f. 1888, S. 1193.

Das Ketoäthylapocinchen schmilzt bei 104 bis 106° und giebt ein krystallisirtes Oxim vom Schmelzp. 181 bis 184°. Kocht man das Keton mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so geht es unter Abspaltung von Aethylbromid und Essigsäure in Homapocinchen über:

$$C_9H_6N.C_6H_2(C_2H_5)(CO.CH_3).OC_2H_5 + H_2O + HBr$$
$$= C_9H_6N.C_6H_3(C_2H_5).OH + CO_2H.CH_3 + C_2H_5Br.$$

Diese auffällige Abspaltung des Acetyls konnte auch bei einem einfacher constituirten Keton bewerkstelligt werden. *p-Amidoacetophenon*, $_{[4]}H_2N.C_6H_4.CO.CH_{3\,[1]}$, zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 200 bis 210° in Anilin und Essigsäure. — Das *Lacton der Aethylapocinchenoxysäure* entsteht auch beim Kochen der Aethylapocinchensäure mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, enthält also die CO_2-Gruppe der genannten Säure. Das Lacton schmilzt bei 212 bis 213°; es löst sich nicht in Sodalösung, läfst sich aber durch Kochen mit alkoholischen Alkalien in die Salze der Oxysäure überführen und durch Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure wieder daraus regeneriren. Durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 100° läfst sich das Lacton nahezu quantitativ in Homapocinchen überführen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_9H_6N.C_6H_2(OC_2H_5).CH.CH_3 \\ CO\text{———}O \end{array}$$
$$+ HJ + 2H = C_9H_6N.C_6H_3(OH).CH_2.CH_3 + C_2H_5J + CO_2.$$

Bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure verliert das Lacton Aethylbromid und geht in das krystallisirte *Lacton der Apocinchenoxysäure*:

$$\begin{array}{c} C_9H_6N.C_6H_2(OH).CH.CH_3 \\ CO\text{———}O \end{array}$$

über, das bei 274° schmilzt. Wenn man dieses in Natronlauge lösliche, in kalter Sodalösung unlösliche Lacton mit überschüssiger Baryt- oder Natronlauge kocht, so verwandelt es sich in die Salze der Apocinchenoxysäure. Die neutrale Baryumsalzlösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe, auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindende Färbung. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor läfst sich dieses Lacton ebenfalls in Homapocinchen überführen. — Gegen Oxydationsmittel ist das Lacton der Aethylapocinchenoxysäure sehr beständig. Kochende Salpetersäure, sowie eine Mischung von Kaliumbichromat und Eisessig wirken kaum darauf ein, ebenso wenig Brom in Chloroformlösung. Kaliumpermanganat wirkt auf das äthylapocinchenoxy-

saure Kalium selbst beim Erwärmen nur aufserordentlich langsam oxydirend. Nur wenn man die alkalische Lösung der Säure mit einer kalt bereiteten Lösung von Brom in überschüssiger 10 proc. Natronlauge gelinde erwärmt, wird sie fast quantitativ zu Tetrabromkohlenstoff und der zweibasischen *Chinolinphenetoldicarbonsäure*, $C_9H_6N.C_6H_2(CO_2H)_2.OC_2H_5$, oxydirt. Letztere schmilzt unter Gasentwickelung unscharf zwischen 230 und 240°. Sie löst sich kaum in Wasser, wohl aber in kochenden verdünnten Mineralsäuren, wonach beim Erkalten die betreffenden Salze auskrystallisiren, die durch kochendes Wasser wieder zerlegt werden. Die Säure giebt ferner gut charakterisirte Metallsalze, worin 2 At. Wasserstoff durch Kalium, Natrium, Baryum oder Silber vertreten sind. Das Silbersalz ist sehr schwer löslich. Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid läfst sich die Dicarbonsäure leicht in ihr *Anhydrid*, $C_9H_6N.C_6H_2(OC_2H_5):(CO)_2O$, überführen, welches nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Essigäther bei 210 bis 211° schmilzt und mit kochender Sodalösung die ursprüngliche Säure regenerirt. Mit Resorcin verbindet sich das Anhydrid zu einem Körper, welcher eine dem gewöhnlichen Fluoresceïn ähnliche, sehr intensive Fluorescenz zeigt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Dicarbonsäure Cinchoninsäure. — Die Oxydation des Aethylhomapocinchens, $C_9H_6N.C_6H_3(C_2H_5).OC_2H_5$, mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd oder Braunstein giebt neben Cinchoninsäure ebenfalls zwei neue krystallisirte Producte, nämlich das *Ketoäthylhomapocinchen*, $C_9H_6N.C_6H_3(CO.CH_3).OC_2H_5$, und die *Aethylhomapocinchensäure*, $C_9H_6N.C_6H_3(CO_2H).OC_2H_5$. Das Ketoäthylhomapocinchen schmilzt bei 107 bis 109°, giebt ein gut krystallisirtes Platinchloriddoppelsalz und ein krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmelzp. 218 bis 220°. Beim Erwärmen des Ketons in methylalkoholischer Lösung mit Jod und Kaliumcarbonat entsteht Jodoform und Aethylhomapocinchensäure. Nahezu quantitativ wird diese Säure aus dem Keton durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung erhalten. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht aus dem Keton neben Aethylbromid ein in Natronlauge lösliches, aber nicht krystallisirendes Product. — Die *Aethylhomapocinchensäure* schmilzt bei 253 bis 254°. Sie giebt ein sehr schwer lösliches krystallinisches Silbersalz. Bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure spaltet sie nur das Aethyl, aber keine Kohlensäure ab und geht in die *Homapocinchensäure*, $C_9H_6N.C_6H_3(OH).CO_2H$, über, welche bei 290° noch nicht schmilzt, ein gut krystallisirtes Hydrobromid und ein unlösliches Silbersalz bildet. — Durch Erhitzen des äthylhomapocinchen-

sauren Silbers auf 280 bis 290° entsteht unter Entwickelung von Kohlendioxyd das *Chinolinphenetol*, $C_9H_6N.C_6H_4.OC_2H_5$. Aus heifser verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Erkalten das *Nitrat* dieser Basis in citronengelben Krystallen aus. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Weingeist und schmilzt bei 80 bis 81°. Die Lösungen in Aether oder Ligroin zeigen schwach blaue Fluorescenz. Durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure kann man das Phenetol in das *Chinolinphenol*, $C_9H_6N.C_6H_4.OH$, überführen. Es krystallisirt farblos aus Weingeist, schmilzt bei 208°, löst sich in fixen Alkalien und in Mineralsäuren mit gelber Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder farblos ausgefällt. Das chlorwasserstoffsaure, bromwasserstoffsaure und das Platinchloriddoppelsalz krystallisiren gut und sind in der Kälte ziemlich schwer löslich. Das chlorwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 260°. Dieses Chinolinphenol kommt dem γ-Phenolchinolin[1]) in seinen Eigenschaften am nächsten. Ob es damit identisch ist, soll durch Synthese entschieden werden. In folgender Tabelle sind die Oxydationsproducte des Apocinchens und Homapocinchens zusammengestellt; die neu dargestellten Verbindungen sind mit einem Stern bezeichnet. Die Gründe für die angenommene Stellung der Substituenten im Phenyl sind, soweit sie sich nicht aus Vorstehendem von selbst ergeben, im Original nachzusehen.

C_9H_6N / $C_6H_2\langle C_2H_{5[3]}, C_2H_{5[2\ od.\ 4]}, OH_{[1]}$	C_9H_6N / $C_6H_2\langle C_2H_{5[3]}, CO.CH_{3[2\ od.\ 4]}, OC_2H_{5[1]}$	C_9H_6N / $C_6H_2\langle C_2H_{5[3]}, CO_2H_{[2\ od.\ 4]}, OC_2H_{5[1]}$
Apocinchen	* Ketoäthylapocinchen	Aethylapocinchensäure ↓
C_9H_6N / $C_6H_2\langle CH.CH_{3[3]}, COO_{[2\ od.\ 4]}, OC_2H_{5[1]}$ (CH und O verbunden)	C_9H_6N / $C_6H_2\langle CO_2H_{[3]}, CO_2H_{[2\ od.\ 4]}, OC_2H_{5[1]}$	C_9H_6N / $C_6H_3\langle C_2H_{5[3]}, OH_{[1]}$
* Lacton der Aethylapocinchenoxysäure	* Chinolinphenetoldicarbonsäure	Homapocinchen

C_9H_6N / $C_6H_3\langle CO.CH_3, OC_2H_5$	C_9H_6N / $C_6H_3\langle CO_2H_{[3]}, OC_2H_{5[1]}$	C_9H_6N / $C_6H_4.OC_2H_5$	C_9H_6N / $C_6H_4.OH$
* Ketoäthylhomapocinchen	* Aethylhomapocinchensäure	* Chinolinphenetol	* Chinolinphenol

Wie aus dem Cinchonin das Apocinchen, so entsteht aus dem Chinin und Conchinin das *Apochinen*, $C_9H_5(OH)N.C_{10}H_{12}.OH$.

[1]) JB. f. 1887, S. 1039.

Sehr wahrscheinlich besitzen die stickstofffreien Reste $C_{10}H_{12}.OH$ in beiden Basen die nämliche Constitution, so dafs auch das Apochinen sich vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würde. *O. H.*

O. Hesse. Ueber Cinchonin[1]). — Experimentell wurden Cinchonin, sein Hydrochlor- und Hydrochlorsulfonsäurederivat, α- und β-Isocinchonin, α-Hydrochlorisocinchonin, Apoisocinchonin und sein Hydrochlorderivat, Homocinchonin, Pseudocinchonin, Isoapocinchonin, Dicinchonin, Apocinchonin, Diapocinchonin untersucht. Die Zahl der möglichen Isomeren des Cinchonins ist nahezu erreicht worden, indem zehn Alkaloide von der allgemeinen Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ erhalten wurden, nämlich α- und *β-Isocinchonin*, *Apoisocinchonin*, *Apocinchonin*, *Isoapocinchonin*, *Diapocinchonin*, *Dicinchonin*, *Homocinchonin*, *Pseudocinchonin*, *Cinchonicin*, dazu kommt noch das Cinchonin, das *β-* und *γ-Cinchonin* von Pum, ferner das *Cinchonibin* und *Cinchonifin* von Jungfleisch und Léger. Das β-Cinchonin ist vielleicht identisch mit Homocinchonin, bezüglich des γ-Cinchonins ist Hesse der Meinung, dafs es neu ist, ferner hält er Pum's Trihydrojodisocinchonin für das Dijodhydrat von Hydrojodapoisocinchonin. Es ist wahrscheinlich, dafs das Cinchonibin oder das Cinchonifin, oder beide zum Homocinchonin in Beziehung stehen. Was die Entstehung der beiden Isocinchonine betrifft, so hängt dieselbe nicht nur vom Ausgangsmateriale, sondern auch von der Stärke der einwirkenden Schwefelsäure und von der Temperatur ab. — Die Erklärung von Jungfleisch und Léger betreffend das Entstehen der Oxycinchonine ist nicht befriedigend, danach müfste eine Reduction der einwirkenden Schwefelsäure stattfinden, die nie beobachtet wurde. Hesse ist der Meinung, dafs bei den Versuchen der genannten Autoren anfänglich ein Oxycinchonin vorhanden war, ob dasselbe bei der fraglichen Reaction in zwei Isomere, oder nur partiell in ein Isomeres überging, wird wohl die Zukunft entscheiden. Nach Hesse's Versuchen ist das Resultat der Einwirkung von Salzsäure nicht übereinstimmend mit dem bei der Anwendung von Schwefelsäure. Erstere erzeugt α-Isocinchonin, letztere β-Isocinchonin, dies jedoch nur unter gewissen Verhältnissen, sonst entsteht auch α-Isocinchonin. Das Cinchonin ist bisweilen von dem Homocinchonin begleitet. Das Entstehen von α-Isocinchonin aus Hydrochlorcinchonin und von β-Isocinchonin aus Hydrochlorapocinchonin ist ein interessantes Merkmal für die Verschiedenheit der beiden sich sonst fast gleich verhaltenden Hydrochlorbasen und mahnt zur

[1]) Ann. Chem. 276, 88—124.

Vorsicht bei der Beurtheilung sich ähnlich verhaltender Basen, andererseits ergiebt sich daraus, wie leicht eine Base in eine andere übergehen kann. Es kann daher eine oder die andere Base schon bei der Abscheidung aus der Pflanze oder bei der Reinigung eine Umlagerung erleiden. — Zum Schlufs wird ein Schema angefügt, aus welchem nach Hesse's Ansicht die wichtigsten Umwandlungen des Cinchonins leicht ersichtlich sein dürften. *Ld.*

M. Freund und W. Rosenstein. Beitrag zur Kenntnifs des Cinchonins[1]. — Die Art der Bindung des einen Stickstoffatoms im *Cinchonin* ist durch den Nachweis eines Chinolincomplexes bekannt, über die Function des anderen Stickstoffatoms in der zweiten noch nicht völlig erforschten Hälfte des Alkaloids weifs man nur wenig Positives. Es wurde versucht, dieses Stickstoffatom durch erschöpfende Methylirung aus dem Molekül des Cinchonins zu eliminiren; in der That gelang es, drei Methylgruppen in das Alkaloid einzuführen und zu beweisen, dafs sie alle an das Stickstoffatom des zweiten Complexes treten. Das Endproduct der Methylirung zerfällt bei Behandlung mit Alkali in Trimethylamin und eine nur ein Stickstoffatom enthaltende Verbindung. Die bisher ähnlich abgebauten Alkaloide waren entweder secundäre Amine oder solche tertiäre Basen, in denen der Stickstoff mit wenigstens einer Methylgruppe beladen war. Dies trifft für das Stickstoffatom im zweiten Complex der Chinaalkaloide nicht zu, denn König und Comstock[2] beobachteten die Spaltung des *Cinchens* in Ammoniak und *Apocinchen* und damit stimmt überein, dafs erst nach dreimaliger Addition von Methyl Abspaltung von Trimethylamin erfolgt. Nach den Resultaten der Alkylirung wird man die Ansicht, dafs das Cinchonin und die anderen Chinaalkaloide bitertiäre Basen sind, kaum fallen lassen können, allerdings sprechen Versuche von Skraup dagegen, aber vielleicht lassen sich die Widersprüche dadurch erklären, dafs in der zweiten Hälfte der Chinaalkaloide unter dem Einflufs gewisser Reagentien Verschiebung eines Wasserstoffatoms unter Bildung einer Imidgruppe stattfindet. Gegen die frühere Annahme, dafs der zweite Complex der Chinaalkaloide aus einem reducirten Chinolinkern besteht, spricht auch die Beständigkeit des Dimethylcinchonins. — Das *Dimethylcinchonin* wurde durch Zerlegen des Methylcinchoninjodmethylats mit Kali als farbloses, nicht erstarrendes Oel gewonnen, von demselben wurden untersucht: das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz, das Bromhydrat, Jodhydrat, Pikrat, Zink- und

---

[1] Ann. Chem. 277, 277—290. — [2] Ber. 14, 1855.



Quecksilberdoppelsalz, ferner Dimethylcinchoninmethyljodid, Dimethylcinchoninjodäthylat, Dimethylcinchoninbenzylchlorid. Wenn in den Producten der successiven Methylirung die Methylgruppen sich im zweiten Complex des Alkaloids befinden, so müssen sie bei der Oxydation mit Chromsäure *Cinchoninsäure* liefern; in der That wurden aus Methylcinchonin, Dimethylcinchonin, Methylcinchoninmethylsulfat und Dimethylcinchoninmethylsulfat beträchtliche Mengen von Cinchoninsäure erhalten. Dimethylcinchoninmethyljodid, sowie das Chlorid werden durch Aetznatron zerlegt, dabei entsteht *Trimethylamin* und eine Base, die noch nicht im reinen Zustande gewonnen wurde, ihr Platinsalz gab bei der Analyse einen Platingehalt, welcher der Formel $(C_{19}H_{19}NOHCl)_2PtCl_4$ entspricht. *Ld.*

E. Léger. Sur la benzoylcinchonine [1]. — Schützenberger [2] hat im Jahre 1858 zuerst das *Benzoylcinchonin* dargestellt und als eine amorphe Substanz beschrieben. Léger erhielt dasselbe in Form farbloser, prismatischer Krystalle, welche in Alkohol, sowie in Aether löslich sind und bei 105 bis 106° schmelzen. Die Lösung des Benzoylcinchonins ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -22{,}26\ (p = 1),\ -25{,}35\ (p = 5)$; die Lösung in Säuren hat ein geringeres Drehungsvermögen, das mit der Zunahme der Säure abnimmt und schliefslich sogar ein entgegengesetztes werden kann. Mit Säuren bildet das Benzoylcinchonin neutrale und basische Salze, mit Jodmethyl, sowie mit Jodäthyl verbindet es sich direct, indem sich 1 oder 2 Mol. derselben addiren. DasBenzoylcinchonin ist nach der Formel $C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$ zusammengesetzt. *Ld.*

Ed. Lippmann und F. Fleifsner. Ueber das Pseudocinchonin [3]. — Nach demselben Verfahren wie früher [4] das Chinin haben die Verfasser jetzt auch das Cinchonin in isomere Verbindungen umgewandelt. Das Hydrojodcinchoninhydrojodid, $C_{19}H_{22}N_2O, 3HJ$, wird mit seinem zehnfachen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr fünf bis sechs Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystallnadeln aus, ein Gemenge der sauren jodwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Isocinchonin und Pseudocinchonin. Man zerlegt sie mit Ammoniak, wäscht mit Wasser aus und neutralisirt die Basen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Pseudocinchoninsulfat ist schwerer löslich, als die beiden anderen, und krystallisirt aus der eingeengten Lösung

[1] Bull. soc. chim. [3] 9, 714—718; Compt. rend. 117, 110. — [2] Compt rend. 47, 233. — [3] Wien. Akad. Ber. 102, Abtheil. IIb, 371—375; oder Monatsh. Chem. 14, 371—375; vgl. folgendes Referat. — [4] JB. f. 1891, S. 2132.

in verfilzten Nadeln. Durch sechsmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird es rein erhalten. Das *neutrale Pseudocinchoninsulfat*, $2\,C_{19}H_{22}N_2O, H_2SO_4$, krystallisirt in wasserfreien, langen, feinen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, in Weingeist, verdünnten Säuren leichter löslich sind. 100 ccm gesättigte wässerige Lösung von 20° enthalten 0,82 g Salz. Das freie *Pseudocinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O$, ist ein weifser, anfangs flockiger, später körnig werdender Niederschlag. Es schmilzt bei 214 bis 216°, löst sich frisch gefällt reichlich in Aether, fällt aber alsbald zum gröfsten Theil schön krystallisirt wieder aus. In heifsem Weingeist löst sich die Base leicht und kann daraus umkrystallisirt werden. Auch in Chloroform und Benzol ist sie löslich, fast unlöslich aber in Wasser. Das neutrale *Nitrat* krystallisirt gut. Das neutrale Hydrochlorid, sowie die meisten anderen Salze sind leicht löslich und krystallisiren schwer. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O, H_2PtCl_6$, krystallisirt in wasserfreien, wahrscheinlich monosymmetrischen, vierseitigen, orangegelben Blättchen. Das *Bijodhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O, 2\,HJ + H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem lösen. — Aus der Mutterlauge des Pseudocinchoninsulfates konnten Isocinchonin, sowie unverändertes Cinchonin isolirt werden. *O. H.*

Ed. Lippmann und F. Fleifsner. Ueber Allocinchonin [1]. — Mit Rücksicht auf das gleichzeitig beschriebene *Pseudocinchonin* Hesse's [2] ersetzen die Verfasser den in vorstehender Abhandlung für ihr neues Alkaloid gebrauchten Namen Pseudocinchonin durch *Allocinchonin*. Das Allocinchonin ist sowohl von dem Pseudocinchonin Hesse's, als auch von dessen *Apoisocinchonin* verschieden. *O. H.*

Carl A. Schuster. Ueber die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einflufs von Lösungsmitteln auf die Rotation [3]. — Um die Frage zu untersuchen, welchen Einflufs verschiedene Lösungsmittel auf die optische Activität ausüben und wie bei gleichem Lösungsmittel das Drehungsvermögen sich ändert, wenn die optisch active Base mit verschiedenen Säuren verbunden ist, hat der Verfasser Cinchonidin und eine Reihe seiner Salze in besonders reiner Form dargestellt, analysirt, ihre Löslichkeit, ihren Krystallwassergehalt und ihre Luftbeständigkeit untersucht und endlich mit einem Lippich'schen Halbschattenapparat die Drehung dieser

[1]) Ber. 26, 2005. — [2]) Dieser JB., S. 1629; Ann. Chem. 276, 106. — [3]) Monatsh. Chem. 14, 573—597.

Substanzen in wässeriger und alkoholischer Lösung wechselnder Concentration bestimmt. Zur Verwendung kamen: *Cinchonidin*, welches aus dem Jodhydrat mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen war. Es löste sich dann in Alkohol völlig klar auf. Die Cinchoninsalze wurden, um Trübung der Lösungen zu vermeiden, ohne Verwendung von Papier, nur auf flachen Schalen ausgebreitet und lose bedeckt, während dreier Tage an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung etwaigen Krystallwasserverlustes während dieser Zeit wurde eine Probe der nicht getrockneten, scharf abgesaugten Substanz durch Pressen zwischen Papier getrocknet und sowohl diese, wie eine Probe des an der Luft getrockneten Salzes analysirt. Ein etwaiger Mindergehalt der letzteren an Krystallwasser wurde dann beim Abwägen der Salze behufs Bereitung der Lösungen in Rechnung gezogen. Das *neutrale Cinchonidinchlorhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O, HCl + H_2O$, erwies sich als völlig luftbeständig; im Vacuum verliert es nur etwa ein Drittel seines Wassergehaltes. Es lösen sich bei 18,5° in 100 ccm Wasser 3,48 g; in 100 ccm Alkohol von 99,75 Volumproc. 25,55 g; in 100 ccm Alkohol von 49,55 Proc. 16,21 g Salz. *Neutrales Jodhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O, HJ + H_2O$, fällt bei Zusatz von Jodkalilösung zur Lösung des Chlorhydrates als Oel, welches mit Alkohol aufgenommen wird. Auf Zusatz von Wasser zur kalten alkoholischen Lösung und Einwerfen eines fertigen Krystalles erscheinen weifse Stäbchen und Nadeln. Das Salz ist nicht ganz luftbeständig, behält aber über Schwefelsäure einen Theil seines Wassergehaltes. Bei 118° getrocknet, wird es zwischen 152 und 155° gelb und schmilzt bei 215 bis 220° zusammen. Es lösten sich bei 18,5° in 100 ccm Wasser 0,9 g, in 100 ccm 99,75 proc. Alkohol 8,62 g, in 100 ccm 49,55 proc. Alkohol 11,01 g Salz. — *Neutrales Bromhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O, HBr + H_2O$, wurde analog dem Jodhydrat dargestellt. Es zeigte sich vollkommen luftbeständig, verliert sein Krystallwasser bei 120° und schmilzt dann bei 232 bis 234°. 100 ccm Wasser lösen bei 18,5° 1,75 g, 100 ccm 99,75 proc. Alkohol 18,08 g und 100 ccm 49,55 proc. Alkohol 12,10 g Salz. — *Neutrales Cinchonidinnitrat*, $C_{19}H_{22}N_2O, HNO_3 + H_2O$, zeigte sich luftbeständig. Die annähernde Löslichkeitsbestimmung ergab pro 100 ccm absolutem Alkohol 23 g, 100 ccm 49,5 proc. 10,6 g. — Das *neutrale Acetat*, $C_{19}H_{22}N_2O, C_2H_4O_2 + H_2O$, löst sich bei 19° in 100 ccm Wasser zu etwa 2,2 Thln., in 100 ccm absolutem Alkohol zu 12 Thln., in 100 ccm 49,5 proc. Alkohol zu 9,5 Thln. — Das *neutrale Sulfat*, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, zeigte sich nicht ganz luftbeständig. Bei 20° lösten sich in 100 ccm absolutem Alkohol

1 g, in 100 ccm 49,5 proc. 4 g des Salzes. — Die *Bestimmung des Drehungsvermögens* wurde im 20 cm - Rohr bei Natriumlicht gemacht und das Mittel von zehn Ablesungen genommen, zwischen welchen die maximale Differenz bei concentrirten Lösungen 0,05°, bei verdünnten Lösungen 0,03° war. Die Versuchstemperatur von 18,5° wurde dadurch eingehalten, dafs Beobachtungsrohr und Lösung vor jeder Bestimmung im Thermostaten auf diese Temperatur gebracht und die Ablesungen nach dem Einfüllen rasch gemacht wurden. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Alkohol von 99,75 resp. 49,55 Volumproc. Die Base und die Salze wurden in äquivalenten Concentrationen untersucht. Die Variirung der Concentration geschah durch successiven Ersatz der Hälfte der Lösung durch reines Lösungsmittel. Die concentrirteste der untersuchten Basenlösungen enthielt 3,6 g Base, die verdünnteste 0,225 g in 100 ccm. Bei den Salzen kamen zum Theil noch zwei höhere Concentrationen zur Untersuchung. Die Bestimmung der Dichte geschah mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers. Die Resultate für $[\alpha]_D$ sind sowohl auf das Alkaloid als auf wasserhaltiges Salz berechnet. Aus ersterer Zahl ergiebt sich das molekulare Drehungsvermögen durch Multiplication mit 2,94. Sämmtliche Beobachtungen sind in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt und für die alkoholischen Lösungen auch durch Curven illustrirt, auf welche hier verwiesen werden mufs; es ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen: 1. Cinchonidin und seine sämmtlichen untersuchten Salze drehen links. 2. Im Allgemeinen und bei allen drei Lösungsmitteln steigt das specifische Drehungsvermögen bei zunehmender Verdünnung. Nur die Lösung des Sulfates in 50 proc. Alkohol und des Acetates in absolutem Alkohol machen davon eine Ausnahme. Bei ersterem sinkt die Drehung constant, bei letzterem steigt sie anfangs und sinkt dann. 3. Bei allen Salzen mit Ausnahme des Sulfates ist bei gleicher Concentration das Drehungsvermögen in absolutem Alkohol am geringsten, in 50 proc. Alkohol am stärksten. Beim Sulfat ist die Drehung in Wasser am geringsten, in 50 proc. Alkohol am stärksten. 4. In wässeriger Lösung ist der Unterschied im Drehungsvermögen verschiedener Cinchonidinsalze ein sehr geringer. Bei den verdünntesten Lösungen also, 0,225 g Base in 100 ccm, betragen die auf letztere bezogenen specifischen Drehungsvermögen bei Jodhydrat 141,16, Bromhydrat 141,33, Chlorhydrat 141,02, Nitrat 140,8, Sulfat 141,29, beim Acetat aber nur 139,07. Auch für verdünnte alkoholische Lösungen nähern sich die Zahlen der verschiedenen Salze mit wachsender Verdünnung immer mehr. Nur

die des Sulfates und Acetates bleiben merklich hinter den anderen zurück. Verfasser erklärt dies für eine Stütze der Arrhenius'schen Dissociationshypothese auf einem neuen Gebiet und hebt hervor, dafs die bisherigen Bestimmungen an Cinchonidinsalzen zum Theil direct gegen eine solche Regelmäfsigkeit sprachen, welche Oudemanns schon an Alkaloiden beobachtet hat. 5. Für die absolut alkoholischen Lösungen hat Verfasser die absoluten Drehungscoëfficienten (specifische Rotation einer 100 proc. Lösung) durch Extrapolation annähernd berechnet. Bezüglich dieser Berechnung, sowie der Discussion der Werthe sei auf die Originalarbeit verwiesen. *Tf.*

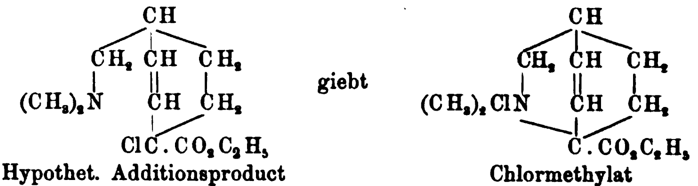
E. Jungfleisch et E. Léger. Sur la cinchonibine[1]). — Bei der Behandlung des Cinchonins werden Abweichungen in den Mengen des *Cinchonibins*, des *Cinchonifins* und des *Apocinchonins* beobachtet, die nun dadurch zu erklären sind, dafs das Cinchonibin in Cinchonifin und Apocinchonin gespalten werden kann Salze des Cinchonibins existiren nicht, die bisher als solche betrachteten Salze gehören entweder dem Cinchonifin oder dem Apocinchonin an. Das Cinchonibin ist nicht eine Mischung, sondern eine Verbindung von Cinchonifin und Apocinchonin, welche schon in den Lösungen zerfällt. Das Cinchonibin mufs aus der Liste der eigentlichen Isomeren des Cinchonins gestrichen werden. *Ld.*

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Verfahren zur Gewinnung von Cocaïn aus den dasselbe begleitenden Alkaloiden[2]). Franz. Pat. Nr. 228167 vom 23. Februar 1893. — Die das *Cocaïn* begleitenden Alkaloide werden mit einer concentrirten Mineralsäure oder besser mit einer alkoholischen Lösung einer solchen Säure am Wasserbade erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in Wasser gegossen, das Product mit Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Alkalicarbonatlösung durchgeschüttelt, filtrirt und mit Aetzkali behandelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt der *Aether des Ecgonins* rein zurück. *Sd.*

Alfred Einhorn und Yoshisumi Tahara. Ueber die Constitution des Anhydroecgonins[3]). — *Anhydroecgoninäthylester* verbindet sich in ätherischer Lösung leicht mit Methyljodid zu dem *Jodmethylat*, $C_2H_5O_2C . C_7H_9 : N(CH_3)_2J$. Dieses läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildet dann weifse Blättchen, die bei 177° schmelzen, sich nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und leicht in Wasser lösen. Mit Chlorsilber geschüttelt, liefert

[1]) Compt. rend. **117**, 42—44. — [2]) Monit. scientif. [4] **7**, II, 247. — [3]) Ber. **26**, 324—333.

es das *Chlormethylat* als hygroskopische Krystallmasse, und dieses giebt ein schwefelgelbes, undeutlich krystallisirendes, bei 167° schmelzendes *Goldsalz*, $C_{12}H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$. Das *Platindoppelsalz* bildet blätterige Krystalle vom Schmelzp. 218°. Mit Silberoxyd und Wasser bekommt man aus dem Jodmethylat statt der unbeständigen Ammoniumbase eine durch Abspaltung von Alkohol daraus entstandene Verbindung [$HO(CH_3)_2N : C_7H_9 . CO_2C_2H_5 = C_2H_5OH + (CH_3)_2N . C_7H_8 . CO_2H$], die *p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure*[1]), welche in Aether unlöslich, aus heifsem Alkohol in farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 169° unter Zersetzung schmilzt. Mit Goldchlorwasserstoffsäure bildet sie ein bei 217° schmelzendes *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_{16}NO_2Cl, AuCl_3$, welches aus heifsem Wasser in bernsteingelben prismatischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure in Dimethylamin und *p-Methylendihydrobenzoësäure*[2]), $(CH_3)_2N : CH_2 . C_6H_6 . CO_2H = (CH_3)_2NH + CH_2 : C_6H_5 . CO_2H$. Mit Methyljodid verbindet sich die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure zu dem *Jodmethylat*, $J(CH_3)_3N . C_7H_8 . CO_2H$, schwach gelbe, lange Prismen vom Schmelzp. 188°, leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol. Wenn man die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, so geht sie in das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters über, indem der zunächst wohl gebildete Ester der Carbonsäure vermuthlich Chlorwasserstoff fixirt und sich dann in das Chlormethylat umlagert:



Hypothet. Additionsproduct — Chlormethylat

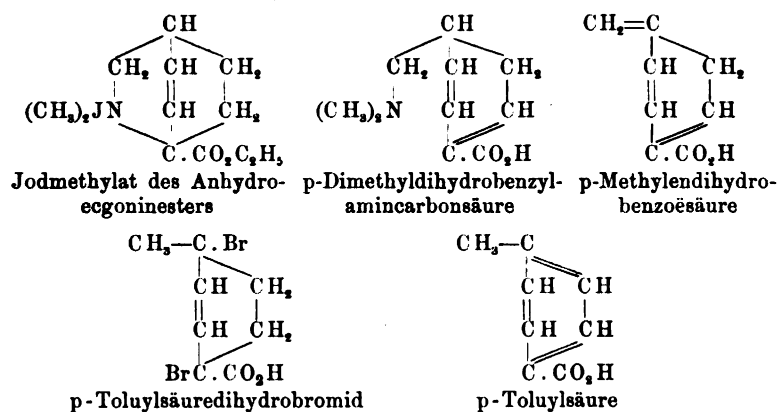
Die oben erwähnte p-Methylendihydrobenzoësäure wird auch beim Kochen von Anhydroecgoninäthylester-Jodmethylat mit Natronlauge erhalten, wobei Dimethylamin überdestillirt:

$$(CH_3)_2JN : C_7H_9 . CO_2C_2H_5 + 2 NaOH$$
$$= NaJ + C_2H_5OH + H_2O + NH(CH_3)_2 + CH_2 : C_6H_5 . CO_2Na.$$

---

[1]) Diese Verbindung wurde schon früher JB. f. 1888, S. 2247 als *Anhydroecgoninmethylhydroxyd* und ihr bei 207 bis 208° unter Zersetzung schmelzendes jodwasserstoffsaures Salz als *Anhydroecgoninjodmethylat* beschrieben. — [2]) Der im Original gebrauchte Name p-Methylen*mono*hydrobenzoësäure beruht wohl nur auf einem Versehen.

Die neue Säure bildet farblose prismatische Nadeln, welche bei 33 bis 34° schmelzen, sich leicht in organischen Lösungsmitteln und kochendem, schwer in kaltem Wasser lösen. *Baryum-* und *Calciumsalz* der Säure sind leicht löslich; das *Kupfersalz* ist ein amorpher grüner Niederschlag; das *Silbersalz*, $AgC_8H_7O_2$, krystallisirt in seideglänzenden Blättchen. Mit Brom vereinigt sich die Säure zu *Methylendihydrobenzoësäuredibromid*, $C_8H_8O_2Br_2$; dieses krystallisirt in feinen Nädelchen, welche unter Zersetzung bei 135° schmelzen, sich leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther und fast gar nicht in kaltem Wasser lösen. Wenn die p-Methylendihydrobenzoësäure mit gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig drei Stunden lang auf 100° erhitzt wird, so entsteht *p-Toluylsäuredihydrobromid*, $CH_3 . C_6H_6Br_2 . CO_2H$. Es scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen Kryställchen aus, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen, sich in Aether und kochendem Alkohol leicht, dagegen in kaltem Alkohol und Wasser schwer lösen. Beim Kochen mit Natronlauge geht das Dihydrobromid unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff in *p-Toluylsäure*, $CH_3 . C_6H_4 . CO_2H$, über, welche zur sicheren Identificirung noch mit Kaliumpermanganat zur Terephtalsäure oxydirt wurde. — Die Beziehungen der erhaltenen Verbindungen zu einander drücken die Verfasser durch folgende Formeln aus:



Jodmethylat des Anhydroecgoninesters — p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure — p-Methylendihydrobenzoësäure

p-Toluylsäuredihydrobromid — p-Toluylsäure

Für das Anhydroecgonin gelangen sie folglich zur Formel I, welche sich von der Merling'schen[1]) Formel II durch die Stellung des Carboxyls unterscheidet:

[1]) JB. f. 1891, S. 2100.

```
                CH                                     CH
            /   |   \                              /   |      \
        CH₂   CH    CH₂                        CH₂   CH        CH₂
I.      |     ¦     |                  II.      |    ||         |
CH₃.N         CH    CH₂                CH₃.N         C.CO₂H   CH₂
        \     |    /                              \  |      /
            C.CO₂H                                   CH
```

Für das Ecgonin selbst bleibt dann nur noch die Wahl zwischen den Formeln III und IV, wovon die letztere darum den Vorzug verdient, weil das Ecgonin bisher nicht in ein γ-Lacton hat übergeführt werden können:

```
                CH                                     CH
            /   |   \                              /   |   \
        CH₂   CHOH  CH₂                        CH₂   CH₂    CH₂
III.    |     |     |                  IV.      |    |      |
CH₃.N         CH₂   CH₂                CH₃.N         CHOH   CH₂
        \     |    /                              \  |    /
            C.CO₂H                                   C.CO₂H
                    Ecgonin
```

O. H.

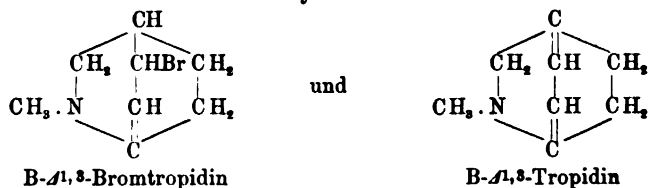
Alfred Einhorn. Ueber die Dihydrobenzaldehydreaction [1]. — Unter Zugrundelegung der in vorstehendem Referat wahrscheinlich gemachten Formel für das Anhydroecgonin gelangt der Verfasser nunmehr zu folgender Interpretation des von ihm früher gemeinsam mit Eichengrün [2]) beobachteten Ueberganges des Anhydroecgonins in Dihydrobenzaldehyd [3]):

```
                                                       CH
                CH                                 /   |   \
            /   |   \                          CH₂   CHBr   CH₂
        CH₂   CHBr  CH₂                         |    |       |
        |     |     |          giebt            |    CH.O    |
CH₃.N         CHBr  CH₂                CH₃.N         |   |   CH₂
        \     |    /                          \      |   CO  |
            C.CO₂H                                 \ |  /    |
                                                     C-------
```

B-2,3-Dibromtropidin-1-carbonsäure (Anhydroecgonindibromid)

B-3-Brom-2-oxy-Tropidin-1-carbonsäurelacton (früher β-Lacton des α-Bromecgonins);

durch Verlust von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff:



B-$\Delta^{1,3}$-Bromtropidin (früher ω-Brom-Methyltetrahydropyridyläthylen)

B-$\Delta^{1,3}$-Tropidin (früher Methyltetrahydropyridylacetylen).

---

[1]) Ber. 26, 451—458. — [2]) JB. f. 1890, S. 2048. — [3]) Vgl. auch Merling, JB. f. 1891, S. 2101.

Das B-$\Delta^{1,3}$-Tropidin wird durch Wasser in Methylamin und $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzaldehyd gespalten:

$$
H_2O + \begin{array}{ccc} & C & \\ CH_2 & \overset{\|}{C}H & CH_2 \\ CH_3N & CH & CH_2 \\ & \underset{\|}{C} & \end{array} = H_2(CH_3)N + \begin{array}{cc} OCH.C & \\ \overset{\|}{C}H & CH_2 \\ CH & CH_2 \\ \underset{\|}{C}H & \end{array}
$$

$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzaldehyd.

Für die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds zu der schon früher beschriebenen, jetzt als $\Delta^{1,3}$-*Dihydrobenzoësäure* [1]) aufzufassenden zugehörigen Säure wird eine genaue Vorschrift gegeben. Bernsteinsäure konnte unter den Oxydationsproducten der Dihydrobenzoësäure oder ihres Aldehydes nicht aufgefunden werden; der Aldehyd gab mit Salpetersäure und die Säure mit Kaliumpermanganat nur Oxalsäure. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und dann mit Ammoniakwasser erhält man *Dihydrobenzamid*, $C_6H_7.CO.NH_2$, in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 105°, schwer in Aether und leicht in Wasser löslich [2]). Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich die Dihydrobenzoësäure mit Brom in Chloroformlösung zu *Dihydrobenzoësäuredibromid*, $C_6H_7Br_2.CO_2H$, das aus Alkohol in prismatischen Tafeln vom Schmelzp. 166° krystallisirt. Das Dibromid löst sich leicht in Sodalösung und entfärbt dann momentan einen Tropfen Chamäleonlösung. — Beim Erhitzen von Dihydrobenzoësäure mit Brom in Eisessiglösung auf 100° entsteht *Dihydrobenzoësäuretetrabromid*:

$$
\begin{array}{l} CH_2{-}CHBr{-}{-}{-}{-}CHBr \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2{-}CBr(CO_2H){-}CHBr \end{array}
$$

welches aus heißem Benzol in krystallinischen Warzen erhalten wird und bei 183° schmilzt. Das Tetrabromid löst sich leicht in verdünnter Sodalösung und entfärbt Kaliumpermanganat erst nach längerer Zeit. — Durch Wasser und Natriumamalgam wird die Dihydrobenzoësäure in der Wärme allmählich zu Δ^1-*Tetrahydrobenzoësäure*:

$$
\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}{-}{-}{-}CH_2 \\ |\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2{-}C(CO_2H){=}CH \end{array}
$$

reducirt. Diese ist ölig und wurde zur Charakterisirung in ihr *Amid* übergeführt, das sich nach seinen physikalischen und krystallographischen Eigenschaften (letztere von O. Lehmann unter-

[1]) JB. f. 1890, S. 2051. — [2]) Vgl. Hutchinson, JB. f. 1891, S. 1813.

sucht) mit dem von Aschan[1]) dargestellten Δ^1-Tetrahydrobenzamid identisch erwies. *O. H.*

Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall. Ueber die Amide der Ecgonine[2]). — Die Verfasser fanden es wünschenswerth, das physiologische Verhalten solcher Cocaïnderivate kennen zu lernen, worin das Carbmethoxyl des Cocaïns durch andere Atomgruppen ersetzt ist, und untersuchten daher die Amide der Ecgonine. Das Cocaïnamid selbst konnte weder aus Cocaïn mit Ammoniak, noch aus Ecgoninamid mit Benzoylchlorid erhalten werden. *L-Ecgoninamid*, $CH_3 . N : C_7H_{10}(OH) . CONH_2$, entsteht, wenn man den Methylester vier bis fünf Stunden lang mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint es in glänzenden Prismen, aus Chloroform in verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 198°. Die von Groth gemessenen Krystalle gehören dem rhombischen System an mit den Axen $a : b : c = 0{,}7199 : 1 : 0{,}5459$. Das L-Ecgoninamid läfst sich unzersetzt sublimiren; es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Aether, Benzol und Aceton unlöslich. Physiologisch verhält es sich nach Ehrlich ziemlich indifferent. Das *Hydrochlorid*, $C_9H_{16}N_2O_2, HCl$, krystallisirt in zerfliefslichen Tafeln und schmilzt bei 275° unter Zersetzung. Das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_9H_{17}N_2O_2Cl, AuCl_3 + 1{,}5\,H_2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in haarfeinen Nadeln, die zwischen 70 und 80° sich verflüssigen, im Vacuum ihr Wasser verlieren und dann bei 140 bis 142° schmelzen. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $2\,C_9H_{17}N_2O_2Cl, PtCl_4$, bildet orangefarbene Nadeln und schmilzt bei 239° unter Zersetzung. Das *Hydrobromid*, $C_9H_{16}N_2O_2, HBr + H_2O$, krystallisirt aus Weingeist in grofsen Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 260° und löst sich äufserst leicht in Wasser. Das *Hydrojodid*, $C_9H_{16}N_2O_2, HJ + H_2O$, krystallisirt aus Jodwasserstoffsäure in glänzenden monoklinen Tafeln, aus Alkohol in langen Blättchen vom Schmelzp. 245°. Das *Pikrat*, $C_9H_{16}N_2O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Nadeln, die bei 150° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. — *L-Ecgoninamidjodmethylat*, $C_9H_{16}N_2O_2, CH_3J$, aus dem Amid mit Methyljodid bereitet, krystallisirt in dünnen Täfelchen, schmilzt bei 203°, löst sich sehr leicht in Wasser und schwer in siedendem Alkohol. Aus der Mutterlauge wurde noch eine zweite, nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzp. 223° isolirt. — Wenn man L-Ecgoninamid mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, so ent-

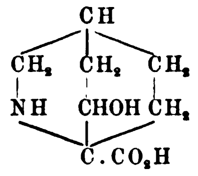
---

[1]) JB. f. 1891, S. 1816; Ann. Chem. 271, 273. — [2]) Ber. 26, 962—973.

steht *Benzoyl-L-Ecgoninnitril*, $CH_3.N:C_7H_{10}(O.CO.C_6H_5).CN$; dieses bildet farrenkrautähnliche Krystallgruppen, schmilzt bei 105° und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Ammoniakentwickelung in benzoësaures Kalium und Ecgonin gespalten. Das *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{18}N_2O_2$, HCl, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen oder glänzenden Prismen. Auf den Organismus wirkt es nach Ehrlich dem Cocaïn ähnlich, jedoch sehr viel schwächer. Das *Aurochlorat*, $C_{16}H_{19}N_2O_2Cl$, $AuCl_3 + H_2O$, krystallisirt aus alkoholhaltigem heifsem Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 188°. — Behandelt man L-Ecgoninamid ohne Zusatz von Natronlauge in der Wärme mit einem grofsen Ueberschufs von Benzoylchlorid, so erhält man in geringer Ausbeute *L-Ecgoninnitril*, $H_3C.N:C_7H_{10}(OH).CN$. Dasselbe krystallisirt aus Aether in glänzenden Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 145,5° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, Chloroform leicht lösen. Mit Benzoylchlorid geht es in Benzoyl-L-Ecgoninnitril über. Das *chlorwasserstoffsaure L-Ecgoninnitril*, $C_9H_{14}N_2O$, HCl, krystallisirt aus Weingeist in zarten, flimmernden Blättchen und löst sich sehr leicht in Wasser. — Beim Erhitzen von R-Ecgoninmethylester mit Ammoniakwasser wird der Ester verseift; Amid entsteht dabei nicht. Aber auch mit alkoholischem Ammoniak bildet sich kein Amid, sondern der Methylester geht zum Theil in den Aethylester über. Das *Goldchloriddoppelsalz des Aethylesters*, $C_{11}H_{19}NO_3$, HCl, $AuCl_3$, krystallisirt aus Weingeist in langen Blättchen vom Schmelzp. 153° und löst sich schwerer in Wasser als das *Goldsalz des R-Ecgoninmethylesters*, das bei 172° schmelzende, glänzende Blättchen darstellt. Nur durch Erhitzen des R-Ecgoninmethylesters mit möglichst concentrirtem *methylalkoholischem* Ammoniak erhält man *R-Ecgoninamid*, $H_3C.N:C_7H_{10}(OH).CONH_2$. Es scheidet sich aus Chloroform in glänzenden Krystallen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 173° aus, löst sich aufserordentlich leicht in Wasser und ist unlöslich in Aether, Benzol und Essigäther. Das *Hydrochlorid*, $C_9H_{16}N_2O_2$, HCl, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 268°. Nicht nur dieses, sondern auch das Gold- und Platindoppelsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Pikrat*, $C_9H_{16}N_2O_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Weingeist in langen, bei 177° schmelzenden Nadeln. *R-Ecgoninamidjodmethylat*, $C_9H_{16}N_2O_2.CH_3J + H_2O$, krystallisirt aus Weingeist in langen Blättchen, welche bei 220° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser und sehr wenig in Alkohol lösen. — Nach der

Schotten-Baumann'schen Methode kann das *Benzoyl-R-Ecgoninnitril*, $H_3C.N:C_7H_{10}(O.CO.C_6H_5).CN$, nicht erhalten werden, wohl aber durch Erwärmen von R-Ecgoninamin mit überschüssigem Benzoylchlorid. Das Nitril ist krystallinisch und in allen gebräuchlichen Solventien sehr leicht löslich. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $2C_{16}H_{18}N_2O_2, H_2PtCl_6$, krystallisirt aus viel heifsem Alkohol in feinen fleischfarbigen Nadeln. Das *Hydrobromid*, $C_{16}H_{18}N_2O_2, HBr$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in feinen Nädelchen aus und schmilzt bei 210°. Das *Pikrat*, $C_{16}H_{18}N_2O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 227°. — *Acetyl-R-Ecgoninnitril*, $H_3C.N:C_7H_{10}(O.CO.CH_3).CN$, entsteht bei ein- bis zweistündigem Kochen von R-Ecgoninamid mit Essigsäureanhydrid und ist bis jetzt nur als gelbes Oel erhalten worden. Sein *Hydrojodid*, $C_{11}H_{16}N_2O_2, HJ$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, atlasglänzenden, weifsen Nädelchen, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen. *O. H.*

Alfred Einhorn und Albert Friedlaender. Ueber Nor-Rechts-Ecgonin [1]. — Mit der neuen Ecgoninformel (siehe vorstehende Referate) verträgt sich nicht Name und Formel der früher von Einhorn [2] bei der Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat erhaltenen *Cocayloxyessigsäure*. Aus der vorliegenden Untersuchung ergiebt sich, dafs dieselbe entmethylirtes Ecgonin oder *Nor-Links-Ecgonin* von der Formel:



ist, die Oxydation sonach analog der von Merling [3] bewirkten Ueberführung von Tropin in Tropigenin verläuft. Die Untersuchung wurde hauptsächlich mit dem etwas leichter zu behandelnden Rechts-Ecgonin durchgeführt. Dieses wird in der Kälte durch Kaliumpermanganat oxydirt nach der Gleichung:

$$CH_3N:C_7H_{10}(OH).CO_2H + 2KMnO_4 = HN:C_7H_{10}(OH).CO_2H + K_2CO_3 + H_2O + 2MnO_2.$$

Nach dem Abfiltriren des Manganhyperoxydes, schwachem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne bleibt neben

[1] Ber. 26, 1482—1491. — [2] JB. f. 1888, S. 2245; vgl. auch Liebermann, Ber. 24, 617. — [3] JB. f. 1882, S. 1095.

Chlorkalium chlorwasserstoffsaures Nor-R-Ecgonin zurück, das man zur Trennung am besten durch Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Aethylester überführt. Der *Nor-R-Ecgoninäthylester*, $NH:C_7H_{10}(OH).CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Essigäther in wasserhellen, sehr flächenreichen Nadeln; er schmilzt bei 137°, löst sich in Alkohol, Chloroform, sehr leicht in Wasser, dagegen nicht in Aether. Der *Methylester*, $C_8H_{12}NO_3, CH_3$, wird aus dem Rohproduct von der Oxydation des R-Ecgonins auf analoge Weise gewonnen und aus Essigäther oder Benzol umkrystallisirt. Er schmilzt bei 160°, löst sich nicht in Aether und Ligroin, sehr leicht aber in Methyl- und Aethylalkohol. Durch Verseifen seines Esters mit kochendem Wasser erhält man das *Nor-R-Ecgonin*, $C_8H_{13}NO_3$, nach dem Eindampfen in blätterigen Krystallen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äufserst schwer oder gar nicht löslich sind. Die Verbindung wirkt nicht auf Lackmus und bildet keine Metallsalze, wohl aber krystallisirbare Salze mit Säuren. Das *Hydrochlorid*, $C_8H_{13}NO_3, HCl$, läfst sich aus wässerig-alkoholischer Lösung mit Aether ausfällen und bildet farblose Krystalle. — *Nitroso-Nor-R-Ecgoninäthylester*, $ON.N:C_7H_{10}(OH).CO_2C_2H_5$, entsteht nur bei Abwesenheit von freier Säure. Man dunstet den Aethylester mit alkoholischer Salzsäure ein und erhält so das nach längerem Stehen krystallisirende chlorwasserstoffsaure Salz desselben. Dieses wird in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit umgesetzt und das Nitrosoderivat durch Ausschütteln der Lösung mit sehr viel Aether ausgezogen. Es ist ein gelbes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch; es zeigt die Liebermann'sche Reaction, spaltet mit Salzsäure leicht die Nitrosogruppe wieder ab und regenerirt den Nor-R-Ecgoninäthylester. — *Nitrosobenzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester:*

```
              CH
          /   |   \
       CH2   CH2   CH2
        |     |     |
  ON . N     CHO   CH2
          \   |  >< CO . C6H5
             C . CO2C2H5
```
,

wurde aus dem Benzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester[1] (oder dem Nor-L-Cocäthylin) nach der nämlichen Methode als zähes, gelbes

---

[1]) Früher, JB. f. 1888, S. 2245, 2247, als „Benzoylcocayloxyessigsäureäthylester" beschrieben; der Methylester heifst jetzt *Nor-L-Cocaïn*, der Aethylester *Nor-L-Cocäthylin*.

Oel erhalten, das sich mit Phenol und Schwefelsäure blau färbt. *Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester* (oder *Nor-R-Cocäthylin*), NH $:C_7H_{10}(OCOC_6H_5).CO_2C_2H_5$, ist dem Cocaïn isomer und wird durch dreistündiges Kochen von Nor-R-Ecgoninäthylester mit Benzoylchlorid in Chloroformlösung erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 127°, löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, etwas schwerer in Methyl- und Aethylalkohol, fast gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Das *Hydrochlorid* des Esters, $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl, krystallisirt aus Alkohol in benzoësäureähnlichen, weifsen Blättchen und löst sich nicht leicht in Wasser. Nach Ehrlich wirkt dieses Salz stark anästhesirend, jedoch bedeutend toxischer als Cocaïn. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Schuppen vom Schmelzp. 142°. Durch 16 stündiges Kochen mit viel Wasser wird der Ester zu Alkohol und *Benzoyl-Nor-R-Ecgonin*, $HN:C_7H_{10}(OCO.C_6H_5).CO_2H$, verseift, das beim Erkalten in langen, durchsichtigen Nadeln auskrystallisirt. Metallsalze konnten daraus nicht erhalten werden. — Wenn man Nor-R-Ecgoninäthylester in Essigätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid reagiren läfst, so bildet sich das *Jodmethylat des R-Ecgoninäthylesters*, $(H_3C)_2JN:C_7H_{10}(OH).CO_2C_2H_5$. Die Verbindung wird durch wiederholtes Ausfällen mit Benzol aus alkoholischer Lösung gereinigt. Sie krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 178° und löst sich in Alkohol, dagegen fast gar nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Ligroin. Durch Behandlung von R-Ecgoninäthylester mit Methyljodid erhält man ein bei 190° schmelzendes, sonst aber dem beschriebenen völlig gleichendes Jodmethylat. Verfasser hält beide Verbindungen trotz der Schmelzpunktsdifferenz für identisch und das Jodmethylat aus der Nor-Verbindung für nicht ganz rein. Beim Behandeln mit Chlorsilber und dann mit Goldchlorid geben beide das nämliche *Golddoppelsalz* vom Schmelzp. 182°. Beim Kochen des Jodmethylates mit Natronlauge wird Dimethylamin daraus abgespalten; als zweites Spaltungsproduct erhält man aber nicht eine Säure, welche um die Elemente des Wassers reicher ist, als die Methylendihydrobenzoësäure, sondern eine mit der letzteren *isomere Säure* $C_8H_8O_2$. Sie zeigt in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr grofse Aehnlichkeit mit der Methylendihydrobenzoësäure, unterscheidet sich von dieser aber durch ihren höheren, bei 55 bis 56° liegenden Schmelzpunkt. Die nämliche Säure wurde auch beim Kochen der *Jodmethylate des R-Ecgoninmethylesters* (farblose Nadeln vom Schmelzp. 165°) und des *L-Ecgonin-*

äthylesters (Schmelzp. 126 bis 128°) mit Natronlauge erhalten. — Um endgültig festzustellen, dafs das Nor-R-Ecgonin aus dem R-Ecgonin durch Wegoxydation des Methyls entstanden ist, wurde das Nor-R-Ecgonin durch Behandlung mit Methyljodid in alkalischer Lösung wieder in R-Ecgonin zurückverwandelt. — Endlich wird erwähnt, dafs auch die früher [1]) nach Merling für das „Dihydroxyanhydroecgonin" vorgeschlagene Formel durch Versetzung des Carboxyls an die jetzt als richtig angenommene Stelle abzuändern ist. *O. H.*

O. Hesse. Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrates und Schmelzpunktbestimmung überhaupt [2]). — Hesse tritt einer Behauptung von Kinzel [3]) entgegen, der zufolge das reine *Cocaïnchlorhydrat* bei 200 bis 202° schmelze und ein niedrigerer Schmelzpunkt desselben Verunreinigung mit einem Nebenalkaloid anzeige. Er hatte früher den Schmelzpunkt des reinen Cocaïnchlorhydrates im Roth'schen Apparate zu 186° gefunden und kam bei der neuerlichen Prüfung dieses Präparates von verschiedener Herkunft zu demselben Resultate. Die Differenzen sind lediglich auf die Unterschiede in der Art der Bestimmung des Schmelzpunktes zurückzuführen. *Ld.*

O. Hesse. Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrates [4]). — Die Firma C. F. Böhringer u. Söhne hat Hesse darauf aufmerksam gemacht, dafs das Cocaïnchlorhydrat sich beim Erhitzen zuerst zersetze und dann schmelze. In einem Versuche wurde das Salz 31 Minuten lang auf 160 bis 161° erhitzt, nach 15 Minuten trat Sinterung ein, nach 25 Minuten Aufblähen der Substanz, nach 31 Minuten war alles geschmolzen. Hesse meint, es tritt anfänglich vollkommene Schmelzung der Substanz ein, während sie sich nun sofort zersetzt; wird das Salz längere Zeit unter 186° erhitzt, so geht ein Theil aus der halbflüssigen Form in die flüssige über und zersetzt sich dabei, während der Rest noch in der ersten Form verweilt, die sich entwickelnden Gase verursachen das Aufblähen der Masse. Schmelzung und Zersetzung erstreckt sich daher in diesem Falle nicht auf die ganze Masse, wie bei 185 bis 186°, und da letzterer Punkt für die ganze Masse ziemlich scharf eintritt, so mag er in der Beurtheilung der Qualität des Cocaïnchlorhydrates recht gut verwerthet werden können. *Ld.*

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1276; Ber. 25, 1396. — [2]) Ann. Chem. 276, 342—344 — [3]) Pharm. Zeitg. 38, 25. — [4]) Ann. Chem. 277, 308—309.

M. Lewy. Verhalten von Cocaïn gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin[1]. — Der durch Borax in wässeriger Cocaïnhydrochloridlösung erzeugte Niederschlag verschwindet wieder auf Zusatz von Glycerin. Glycerin löst Cocaïn nicht auf, und mit Glycerin versetzte Boraxlösung ruft in Cocaïnhydrochloridlösung keine Fällung hervor. Letztere Mischung wird jedoch beim Erwärmen von oben nach unten getrübt und klärt sich beim Erkalten wieder vollständig. Genau so wie der durch Borax erhaltene Niederschlag verhält sich das durch Aetzalkalien oder Carbonate gefällte Cocaïn; nur löst sich das durch Natronlauge gefällte Cocaïn bei längerem Stehen in überschüssiger Natronlauge schon auf. *Sd.*

E. Merck. Alkaloide aus Corydalis cava[2]. — Die Wurzelknollen von *Corydalis cava* enthalten vier Alkaloide und sind geordnet nach den vorgefundenen Mengen: *Bulbocapnin*, krystallisirt, Schmelzp. 199°, *Corydin*, amorph, *Corydalin*, krystallisirt, Schmelzp. 135°, und eine krystallisirte Base vom Schmelzp. 218°, die noch näher zu untersuchen ist. *Ld.*

M. Freund u. W. Josephi[3]. Untersuchungen über die in der Wurzel von Corydalis cava enthaltenen Alkaloide[4]. — Es wurden mit Sicherheit vier Basen nachgewiesen und zwar *Corydalin*, $C_{22}H_{27}NO_4$, dasselbe schmilzt bei 134°, *Bulbocapnin*, $C_{19}H_{19}NO_4$, Schmelzp. 199°, *Corycavin*, $C_{23}H_{23}NO_5$, Schmelzp. 214 bis 215°, endlich *Corybulbin*, das bei 206 bis 208° schmilzt. Von den ersten drei Basen wurden verschiedene Derivate dargestellt und untersucht, für das Corybulbin ist noch keine Formel ermittelt worden. *Ld.*

James A. Dobbie und Alexander Lander. A new base from Corydalis cava[5]. — Durch heifses Wasser wurde aus rohem Corydalin ein neues Alkaloid, *Corytuberin*, von der Formel $C_{16}H_{25}NO_4$ ausgezogen. Es krystallisirt in schönen seideglänzenden Nadeln, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 200°, ist in kalter Natronlauge löslich, in Benzol ziemlich löslich, und in Aether und Chloroform unlöslich. Die Lösungen in Wasser und Alkohol zeigen schwache Rechtsdrehung. Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{35}NO_4 . HCl$, bildet kleine Rhomboëder, das Chloroplatinat, $(C_{19}H_{25}NO_4)_2Pt_2PtCl_6$, ein hellgelbes, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver. Mit Jodwasserstoff spaltet Corytuberin 2 Mol. Jodmethyl ab. Bei

---

[1] Ref.: Chem. Centr. 64, II, 867; Pharm. Zeitg. 38, 614. — [2] Arch. Pharm. 231, 131—134; Ber. 26, Ref. 286. — [3] Ann. Chem. 277, 1—19. — [4] Vgl. JB. f. 1892, S. 2403. — [5] Chem. News 67, 130.

Behandlung der alkoholischen Lösung der Base mit Jodmethyl entsteht das Jodmethylat, $C_{16}H_{25}NO_4 . CH_3J$. *Bdl.*

C. Liebermann und O. Kühling[1]) berichteten im Verfolg ihrer Untersuchungen über das *Hygrin*[2]) über die Darstellung von *Hygrinoxim*. Sie erhielten dasselbe nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}NO + NH_2OH = H_2O + C_8H_{15}N - NOH,$$

durch drei- bis vierstündiges Erwärmen von Hygrin I (20 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (10 g), festem, aus Alkohol umkrystallisirtem Kalihydrat (8 g) und so viel Wasser auf dem Wasserbade, dafs die Base in der heifsen Flüssigkeit gelöst bleibt. Aus Aether krystallisirt das *Hygrinoxim* in hübschen, weifsen Nadeln oder Blättchen. Es schmilzt bei 116 bis 120°, verflüchtigt sich aber in geringer Menge schon bei viel niedrigerer Temperatur, bei höherer destillirt es fast unzersetzt. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer, in Aether ziemlich schwer, in Ligroin sehr schwer löslich, es reagirt stark alkalisch und reducirt Silberlösung, dagegen Fehling'sche Lösung nicht. Seine Salze mit Mineralsäuren sind sehr zerfliefslich. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, mit Goldchlorid eine gelbe Milch, mit Sublimatlösung eine weifse, und mit Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Milch. Das durch Behandeln der Base in alkoholischer Lösung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Pikrinsäure gewonnene *pikrinsaure Hygrinoxim*, $C_8H_{16}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet bei 160° schmelzende Nädelchen. Das durch Erhitzen der Base in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl erhaltene *jodwasserstoffsaure Methylhygrinoxim*, $C_8H_{15}(CH_3)N_2O . HJ$, krystallisirt in schönen, weifsen, nicht hygroskopischen Nadeln. Durch diese Umwandlung des Hygrins in ein Oxim ist die Function des Sauerstoffs im sogenannten Hygrin I, $C_8H_{15}NO$, als die eines Keto- (resp. Aldehyd-) Sauerstoffs ermittelt. *Wt.*

B. H. Paul and A. J. Cownley. The chemistry of ipecacuanha[3]). — Bei Untersuchungen, welche darauf gerichtet waren, eine Methode zur Werthbestimmung der *Ipecacuanhawurzel* auszuarbeiten, wurde beobachtet, dafs das wirksame Alkaloid dieser Wurzel, das sogenannte *Emetin*, kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von einem amorphen und einem oder mehreren krystallisirten Alkaloiden. Darauf dürften die in der Literatur vorhandenen verschiedenen Angaben über das Alkaloid

---

[1]) Ber. 26, 851—852. — [2]) JB. f. 1891, S. 2109 ff.; Ber. 24, 407; siehe auch Ladenburg, Ber. 24, 2768. — [3]) Pharm. J. 53, 61—63.

der Ipecacuanha beruhen. Die Gesammtmenge der Alkaloide in der Ipecacuanhawurzel beträgt nach mehreren Bestimmungen ungefähr 2 Proc. *Ld.*

A. J. Ferreira da Silva. Sur une nouvelle réaction de l'éserine et sur une matière colorante verte derivée du même alcaloide[1]). — Wird eine geringe Menge von *Eserin* oder von einem Eserinsalze in einer Porcellanschale in einem oder zwei Tropfen rauchender Salpetersäure gelöst, so entsteht eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche nach dem vollständigen Verdampfen auf dem Wasserbade einen grünen Rückstand hinterläfst, der sowohl von Wasser, als von Alkohol, als auch von concentrirter Schwefelsäure zu einer grünen Flüssigkeit gelöst wird, die nicht fluorescirt. Die Lösung der grünen Substanz in concentrirter Salpetersäure ist rothviolett, geht aber bald in Gelbgrün über; verdünnte heifse Salpetersäure löst zu einer gelbgrünen, roth fluorescirenden Flüssigkeit auf. Die wässerige Lösung des grünen Farbstoffes zeigt vor dem Spectralapparate zwei deutliche Absorptionsstreifen, einen im Roth, den anderen im Violett, ein undeutlicher Streifen ist im Orange zu beobachten. Die Reaction ist sehr empfindlich. Für den grünen Farbstoff wird der Name *Chloreserin* vorgeschlagen. *Ld.*

A. Petit et Polonovsky. Étude sur l'ésérine[2]). — Das *Eserin* oder *Physostigmin* kann durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Benzol leicht in grofsen Krystallen erhalten werden, die bei 105 bis 106° schmelzen. Es zeigt je nach dem Lösungsmittel verschiedenes Drehungsvermögen:

	$[\alpha]_D$
Chloroform	— 82°
Alkohol von 98 Proc.	— 89°
Benzol	— 120°
Toluol	— 120°

Es wurden einige neue Salze dargestellt und untersucht, nämlich das benzoësaure, das m-kresotinsaure, das citronensaure und das weinsaure Eserin. Bezüglich der Constitution haben die angestellten Versuche Folgendes ergeben: Es ist eine einsäurige, tertiäre Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N_3O_2$; von den drei Stickstoffatomen giebt ihm nur eines den basischen Charakter, ein Stickstoffatom ist an die Gruppe CH_3 gebunden, es scheint nicht dasjenige zu sein, welches Jodalkyl addirt. Das Eserin enthält

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 753—754; Compt. rend. 117, 330. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 1008—1015.

ein Sauerstoffatom als Carbonyl, das zweite wahrscheinlich in einer Phenolgruppe. Demgemäfs könnte man mit Reserve folgende Formel construiren: $C_{13}H_{17}N_2(OH)(CO)(NCH_3)$. *Ld.*

J. A. Battandier. Vorkommen von Fumarin in einer Papaveracee[1]. — Verfasser hat aus Glaucium corniculatum var. phoeniceum, das mit Papaver Rhoeas grofse Aehnlichkeit hat, *Fumarin* isolirt und dieses durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen Oxydationsmittel, sowie durch sein Platinsalz charakterisirt. Glaucium luteum giebt bei gleicher Behandlung *Glaucin*. *Tr.*

Arthur R. Cushny. Die wirksamen Bestandtheile des Gelsemium sempervirens[2]. — Gerrard[3] gelang es zuerst, aus dem *Gelsemin* krystallisirbare Salze zu erhalten; Thompson[4] fand dann in den ätherischen Mutterlaugen des Gelsemins ein zweites amorphes Alkaloid, das *Gelseminin*. Da diese beiden Autoren ihre Präparate nicht pharmakologisch untersucht haben, die älteren Untersuchungen aber mit Rohgelsemin ausgeführt sind, hat Verfasser die Alkaloide von Neuem dargestellt. Das rohe, unter dem Namen Gelsemin käufliche harzartige Extract wurde mit heifsem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die gelbe fluorescirende Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgegossene Aether wurde mit alkalischem Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr färbte und die Alkaloide dann in schwefelsäurehaltiges Wasser übergeführt. Nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens wurde der Aether abgedampft. Das zurückgebliebene Alkaloidgemenge wurde mit Salzsäure neutralisirt, in verdünntem Alkohol gelöst und die zwei Alkaloide durch fractionirte Fällung mit Aether von einander getrennt, worin das krystallinische Gelseminhydrochlorid viel weniger löslich ist, als das salzsaure Gelseminin. Auf dieselbe Weise können die rohen käuflichen Alkaloide gereinigt werden. Es empfiehlt sich, für das „krystallisirende Alkaloid“ [das in Deutschland als „krystallisirtes Gelseminin“, in England als „Gelsemin (Gerrard)“ in den Handel kommt], den Namen Gelsemin beizubehalten und das amorphe Alkaloid (das Gelseminin amorphum des Handels) nach Thompson Gelseminin zu nennen. — Das *Gelsemin* stimmt in seinen Eigenschaften mit den Beschreibungen

---

[1]) Repert. Pharm. 4, 43; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 276. — [2]) Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakologie 31, 49—68; Auszug: Chem. Centr. 64, I, 269; vgl. JB. f. 1870, S. 884; f. 1874, S. 914; f. 1876, S. 893; f. 1878, S. 1083; f. 1882, S. 1172; f. 1885, S. 1724. — [3]) JB. f. 1883, S. 1353. — [4]) JB. f. 1887, S. 2218.

von Gerrard und Thompson überein. Die Zusammensetzung seines *Hydrochlorides* wurde der Formel $C_{49}H_{63}N_5O_{14}, 2HCl$ entsprechend gefunden. — Das *freie Gelseminin* ist amorph, glashell und farblos, wird aber mit Säuren hellgelb Die gelbliche Färbung der amorphen Salze scheint von Zersetzungsproducten der Base herzurühren. Das amorphe, bräunlichgelbe, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche *Platindoppelsalz* entspricht der Formel $C_{42}H_{47}N_3O_{14}, HClPtCl_4$. — Das Gelsemin ist auf Säugethiere nur von geringer pharmakologischer Wirkung; auf Frösche wirkt es im Allgemeinen dem Strychnin ähnlich, doch sind gröfsere Dosen als von letzterem nöthig. Das Gelseminin ist viel giftiger, als das Gelsemin; 1 mg tödtet ein Kaninchen von 2 kg Körpergewicht. Im Auge bewirkt es Pupillenerweiterung und Accommodationslähmung. Nach seinen physiologischen Wirkungen gehört das Gelseminin in die Gruppe des Coniins. Eine therapeutische Verwendung der beiden Alkaloide dürfte ausgeschlossen sein. *O. H.*

L. Spiegel. Ueber Gelseminin [1]). — Verfasser hat das Alkaloid aus Gelsemium sempervirens, welches krystallisirende Salze giebt, und das er „Gelseminin" statt Gelsemin nennt, ebenfalls untersucht. Das gereinigte *Gelsemin* ist rein weifs, amorph, sintert bei 105° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung gegen 120°. Beim Schmelzen mit Kali scheint es keine Veränderung zu erleiden. Seine Zusammensetzung entspricht noch besser der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_3$ als der von Gerrard [2]) aufgestellten $C_{24}H_{28}N_2O_4$. Das *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{26}N_2O_3, HCl$, bräunt sich bei 330°, ohne zu schmelzen; es löst sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem und erst in 125 Thln. siedendem Alkohol. Gröfsere Krystalle erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Base. Das *Nitrat*, $C_{22}H_{26}N_2O_3, HNO_3$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in stark lichtbrechenden Octaëdern oder Tetraëdern, aus heifsem Wasser in Säulen; es schmilzt unter Zersetzung bei 188°. — Das Gelsemin entwickelt mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid. Mit Phenylhydrazin giebt es kein Oxim. In warmer alkoholischer Lösung verbindet es sich mit 1 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Wasser zu dem *Jodmethylat*, $C_{22}H_{26}N_2O_3, CH_3J + 2H_2O$. Dieses krystallisirt in Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 285°, löst sich leicht in Wasser und schwer in kochendem Alkohol. Gegen 140° verliert es 1 Mol., bei 160° noch ½ Mol. Wasser. Das Jodmethylat zeigt das Verhalten eines

---

[1]) Ber. 26, 1054—1060; vgl. das vorstehende und das nachfolgende Referat. — [2]) JB. f. 1883, S. 1354.



Ammoniumjodides. Mit schmelzendem Kaliumhydroxyd liefert es eine flüchtige ölige Basis und ein dunkel gefärbtes, gleichfalls stickstoffhaltiges Product. Durch Kaliumpermanganat wird das Gelsemin leicht oxydirt; neben einem amorphen gelbbraunen Product entsteht in kleiner Menge eine farblose Säure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Wärme neben gefärbten Producten eine hellgelbe, aus heifsem Alkohol undeutlich krystallisirende *Säure*, $C_{17}H_{20}N_3O_8$, welche sich beim Erhitzen dunkler färbt, aber bei 350° noch nicht schmilzt. *O. H.*

Arthur R. Cushny. Ueber die Alkaloide des Gelsemium sempervirens [1]). — Aus Veranlassung der Arbeit von Spiegel [2]) stellt der Verfasser den chemischen Theil seiner Untersuchung [3]) nochmals kurz zusammen. Was den Unterschied zwischen den Analysen des Gelsemins von Spiegel und dem Verfasser betrifft, vermuthet letzterer, Spiegel habe, vom Gelseminin ausgehend, ein krystallinisches Zersetzungsproduct daraus dargestellt und analysirt. *O. H.*

P. Palladino. Caffearin [4]). — Aus rohem Kaffee wurde zunächst das salzsaure *Caffearin* in Nadeln krystallisirt abgeschieden; dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4HCl + H_2O$. Die freie Base krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das Caffearin könnte seiner Formel nach ein Glied der Gruppe des Cholins und Xanthins sein. *Ld.*

J. Bouillet. Des alcaloïdes de l'huile de foie de morue, de leur origine et de leurs effets thérapeutiques [5]). — Im Leberthran sollen sich wirksame Alkaloide befinden. *Wr.*

A. B. Griffiths. The Action of Izal on the ptomaïnes [6]). — Ein neues ungiftiges Desinfectionsmittel wurde unter dem Namen „Izal" als Nebenproduct der Koksbereitung erhalten. W. B. Clarke hat in „Lancet" die Behandlung der Wunden mit Izal beschrieben und E. Klein studirte dessen bacterientödtende Wirkung. Griffiths prüfte die Wirkung des Izals auf verschiedene von ihm aus pathologischem Harne isolirte Ptomaine. Viele von solchen Ptomaïnen wurden durch Izal zerstört. *Wr.*

A. B. Griffiths. Ptomaïne extraite des urines dans l'eczéma [7]). — Eine Methode zur Erhaltung von einem bei Ekzem im Harne angeblich vorkommenden Ptomaïn wurde vom Verfasser bereits früher beschrieben [8]). Diese vom Verfasser *Eczemin* genannte

---

[1]) Ber. 26, 1725—1727. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Dieser JB. S. 1649. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 721. — [5]) Compt. rend. 116, 439—441. — [6]) Chem. News 68, 238—239. — [7]) Compt. rend. 116, 1205—1206. — [8]) Daselbst 113, 656.

Base stellt eine weifse, krystallinische, in Wasser lösliche, schwach alkalisch wirkende Substanz dar. Es bildet krystallisirtes Chlorhydrat, Chloraurat, Chlorplatinat. Diese Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO$ ist giftig und findet sich im normalen Urin nicht. *Wr.*

A. B. Griffiths et R. S. Ladell. Sur une ptomaïne extraite de l'urine dans la grippe [1]). — Aus dem Harne der Influenzakranken wurde durch Extraction mit Aether ein Ptomaïn von der Formel $C_9H_9NO_4$ erhalten, welches weifse prismatische Nadeln darstellt. Es löst sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, bildet ein Chloroplatinat, ein Chlorhydrat und ein krystallinisches Chloraurat, giebt Fällungen mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, eine gelbe Fällung mit Pikrinsäure, eine rothe Fällung mit Tannin, eine weifse Fällung mit Sublimat, eine braune Fällung mit Nefsler'schem Reagens. Im Organismus bewirkt dieses Ptomaïn Fieber und Tod, es ist von dem bei Ekzem im Harne vorkommenden Ptomaine [2]) verschieden. *Wr.*

S. A. Garcia. Ueber Ptomaïne, welche bei der Fäulnifs von Pferdefleisch und Pancreas entstehen [3]). — Bei der Gährung von Fleisch mit Pancreas entsteht neben dem bekannten Tetra- und Pentamethylendiamin auch das bisher unter den Ptomaïnen noch nicht aufgefundene *Hexamethylendiamin.* Nach einer ausführlichen Angabe der Methode zur Isolirung der Diamine werden das Hexamethylen und einige seiner Derivate beschrieben. Die Bildung der Diamine bei der Fäulnifs mit Pancreas erfolgt schon nach kurzer Zeit und hat nach drei Tagen ihr Maximum erreicht; vom Anfang bis zum Ende der Versuche fanden sich stets die drei Diamine neben einander vor. Die Menge der Diamine wird durch Zusatz von Rohrzucker oder Luftabschlufs bedeutend herabgesetzt oder verzögert, dagegen bewirkt ein Zusatz von Fäces Cystinkranker eine starke Vermehrung der Diamine. *Hz.*

Oechsner de Coninck. Contribution à l'étude des ptomaïnes [4]). — Das früher beschriebene [5]) Ptomaïn, $C_{10}H_{15}N$, wurde mit Kaliumpermanganat oxydirt. Es entstand dabei dieselbe Pyridincarbonsäure, wie aus dem Nicotin und aus anderen flüchtigen Basen. *Wr.*

Arthur Soldaini. Ueber die Alkaloide der Samen von Lupinus albus [6]). — Die Abhandlung enthält den ausführlichen

---

[1]) Compt. rend. 117, 744. — [2]) Daselbst 114, 1382. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 543—595. — [4]) Compt. rend. 117, 1097—1098. — [5]) Daselbst. — [6]) Gazz. chim. ital. 23, I, 143—168.

Bericht über eine schon im vorigen Jahre[1]) in kürzerer Form veröffentlichte Untersuchung. Wegen einzelner neuer und Verbesserung früherer Angaben sei auf das Original verwiesen. *O. H.*

A. Soldaini. Ueber die Alkaloide der Samen von Lupinus albus[2]). — Die beiden aus den Samen von *Lupinus albus* gewonnenen *Alkaloide* haben dieselbe Molekularformel, $C_{15}H_{24}N_2O$, und unterscheiden sich nur durch ihre physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte ihrer Salze; ob sie sich auch im chemischen Verhalten unterscheiden, ist noch zu untersuchen. Das flüssige Alkaloid krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure, es ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Lupinus angustifolius* erhaltenen Alkaloid und kann daher als reines *Lupanin* bezeichnet werden. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 131 bis 132°, sein Golddoppelsalz bei 198 bis 199°. Aus diesen Salzen kann das flüssige Alkaloid wieder hergestellt werden, welches rechtsdrehendes Chlorhydrat liefert. Das krystallisirte Alkaloid schmilzt bei 99°, ist eine starke einsäurige Base; seine Salze sind meist löslicher, schwieriger krystallisirbar und leichter schmelzbar als die des flüssigen Alkaloids. Das Chlorhydrat schmilzt bei 105 bis 106°, das Golddoppelsalz bei 182 bis 183°. Das Chlorhydrat ist optisch inactiv. Es ist nicht unmöglich, dafs diese Alkaloide zum Sparteïn und Oxysparteïn in Beziehung stehen. Bei der Oxydation der Lupinenalkaloide resultiren sehr geringe Ausbeuten, bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali werden Producte erhalten, welche die Constitution dieser Alkaloide aufklären werden. Die optische Inactivität des krystallisirten Alkaloids gegenüber der Activität des flüssigen und des zerfliefslichen Alkaloids stützt die Identität der beiden letzten und bezeichnet einen richtigen Unterschied derselben vom krystallisirten Alkaloid. Vielleicht wird sich zeigen lassen, dafs hier die Isomerie nicht durch verschiedene Bindung der Atome, sondern durch ihre relative Stellung im Raume bedingt ist. Die beiden Alkaloide zeigen dieselbe physiologische Wirkung, die nur in Bezug auf Intensität verschieden ist. *Ld.*

A. Soldaini. Untersuchungen über die Constitution des zerfliefslichen Alkaloids von Lupinus albus[3]). — Die Untersuchungen haben Folgendes klargestellt: 1. Bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge entwickelt sich weder Ammoniak, noch eine andere flüchtige Base. 2. Geschmolzenes Kali greift das Alkaloid schwierig an, indem es anfangs wasserentziehend wirkt, dann die

---

[1]) Gazz. chim. ital. 22, I, 177. — [2]) Arch. Pharm. 231, 321—345. — [3]) Daselbst, S. 481—499.



Base unter Ammoniakentwickelung zersetzt. An Stickstoff gebundene Alkyle sind ausgeschlossen. 3. Die Unlöslichkeit des Alkaloids in Kalilauge und das Fehlen der Eisenchloridreaction schliefsen mit Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein von Phenylhydroxyl aus. 4. Dafs bei der Einwirkung der Salzsäure Wasser entzogen wird, ohne dafs sich Chlormethyl entwickelt, schliefst an Stickstoff gebundene Methylgruppen aus, ebenso Methoxylgruppen, was auch durch das Verhalten gegen Jodwasserstoff bestätigt wird. 5. Da das Alkaloid nicht reducirt und sich weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin verbindet, kann das Sauerstoffatom weder aldehyd- noch ketonartig gebunden sein. 6. Bei der Reduction mit Alkohol und Natrium bindet das Alkaloid Wasserstoff. 7. Es verbindet sich nur mit 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines Jodmethylates und enthält daher ein tertiäres Stickstoffatom. 8. Das Drehungsvermögen des Alkaloides führt zur Annahme von wenigstens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. 9. Das Alkaloid bindet 4 Atome Brom und liefert damit ein unbeständiges Product, das freiwillig in ein beständigeres mit 3 Bromatomen übergeht, endlich in zwei Gruppen gespalten wird, deren eine 8 Kohlenstoffatome enthält, wogegen die andere wahrscheinlich 7 Kohlenstoffatome enthält; diese beiden (pyridin- oder hydropyridinartigen) Gruppen sind die Kerne, welche wahrscheinlich im Molekül des Alkaloides vorhanden sind. *Ld.*

G. N. Vis. Die Constitution des Morphins[1]). — Verfasser hält es für „im höchsten Grade zweifelhaft“, dafs das Morphin im Gegensatz zu den anderen Opiumalkaloiden bekannter Constitution (Papaverin und Narcotin) kein Isochinolinderivat, sondern ein Phenanthrenderivat mit Morpholinring sei. Diesem Zweifel zu Liebe stellt er für das Morphin die Formel

```
         CH
    CH/   \COH
      |
    CH\   /CH
        CH  >O
        |  /
        CH
        |
        CH    CH
    N/    \C/    \CH
     |      |
   CH2\    /C\    /CH
        CHOH   CH
```

$$= C_{17}H_{19}NO_3$$

[1]) J. pr. Chem. 47, 584—591.

auf und giebt für die von Knorr nachgewiesene und als Ausgangspunkt für die Entwickelung seiner Morphinformel genommene glatte Spaltung des Methylmorphinmethins in Oxyäthyldimethylamin und Oxymethoxyphenanthren durch folgende Gleichung die „ungezwungenste Erklärung“:

```
          H                                  H
       H/ \OCH3         (CH3)2            H/ \OCH3                  /\
       |   |                              |   |                  .    |
       H\  /H\           N                H\  /\             CH3O\ / \OH
       H  \/   O                           |   \                  |   |
          CH/      =    CH2   +    (OH)C       \       resp.      /\ /
          |  H          CH2           |         \  H             |  |
(CH3)2N/ \/ \H           |            |          \/ \H           |  |
       |  |   |         OH           CH/        |   |             \/
       H2\ /\ /H                                 \ /H
        HOH H                                     H
                                                                   Tf.
```

P. Welmans. Ueber wässerige Morphiumlösungen [1]. — Verfasser schlägt vor, Morphin. hydr. nicht in der Wärme zu lösen, sondern es mit Wasser zu übergieſsen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Nach einigen Stunden ist alles in Lösung gegangen. Will man die Lösung durch Schütteln oder Erhitzen zu fördern suchen, so erhält man gelb gefärbte Lösungen, in denen Oxymorphin enthalten ist und die natürlich weniger wirksam sind. *Tr.*

J. Calvert. Darstellung von Morphinsulfat [2]. — Für die Darstellung von *Morphinsulfat* wird nach J. Calvert [2] das Rohopium mit Wasser erschöpft, das Morphin aus der Lösung durch Alkali ausgefällt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Knochenkohle filtrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Beim Trocknen der Krystallmasse dringt die fremde Farbstoffe enthaltende Mutterlauge an die Oberfläche der Stücke, welche dadurch dunkel gefärbt werden. Durch Entfernen der äuſseren Kruste erhält man ein rein weiſses Präparat. *Wt.*

Ernst Schmidt. Ueber Papaveraceenalkaloide. Sechste Mittheilung. Wilhelm Göhlich: Zur Kenntniſs des Codeïns [3]. — Das zur Untersuchung benutzte Material war gröſstentheils aus Morphin synthetisch dargestellt [4]. In Fortsetzung einer früheren Notiz von E. Schmidt [5] wurden zunächst einige Salze des Alkaloides untersucht. Für das *Hydrobromid*, $C_{18}H_{21}NO_3$,

---

[1] Pharm. Zeitg. **38**, 375—376. — [2] Chem. Centr. **64**, II, 754—755; J. anal. and applied Ch. **7**, 331—333. — [3] Arch. Pharm. **231**, 235—290, V. Mittheilung; vgl. diesen JB., S. 1610. — [4] JB. f. 1881, S. 929, 931; f. 1882, S. 1102; f. 1883, S. 1345. — [5] JB. f. 1890, S. 2061.

HBr + $2H_2O$, wird die von Dott[1]) angegebene Zusammensetzung bestätigt. Das *Hydrojodid*, $C_{18}H_{21}NO_3$, HJ, löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter und krystallisirt daraus mit $2H_2O$. Besser ausgebildete Krystalle mit $1H_2O$ erhält man auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei[2]). Bezüglich des *Sulfates*, $2C_{18}H_{21}NO_3, H_2SO_4 + 5H_2O$, werden Anderson's[3]) Angaben bestätigt. Das *Chromat*, $2C_{18}H_{21}NO_3, H_2CrO_4 + 5H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in strahlig gruppirten, langen, glänzenden, goldgelben Nadeln und verliert sein Krystallwasser langsam über Schwefelsäure. — Das *Acetat*, $C_{18}H_{21}NO_3, C_2H_4O_2 + 2H_2O$, löst sich aufserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigäther, woraus es krystallisirt werden kann. Das *Salicylat*, $C_{18}H_{21}NO_3, C_7H_6O_3$, ist ein amorpher, in Wasser und Ligroin unlöslicher, in Alkohol und Aether leicht löslicher Niederschlag. — Das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{18}H_{21}NO_3$, $HAuCl_4$, ist ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag. Das *Platinchloriddoppelsalz*[2]), $2C_{18}H_{21}NO_3, H_2PtCl_6$, fällt aus nicht zu verdünnter chlorwasserstoffsaurer Codeïnlösung mit Platinchlorid als pulverförmiger, blafsgelblicher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und dann $6H_2O$ enthält. Das Filtrat davon, oder eine so verdünnte Mischung, dafs direct kein Niederschlag entsteht, liefert beim Eindunsten büschelförmig gruppirte, gelbe Krystallnadeln mit $4H_2O$. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $2(C_{18}H_{21}NO_3 . HCl)HgCl_2 + H_2O$, ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. — Beim Erhitzen mit Aethylenchlorid auf 100° bleibt das Codeïn unverändert; dagegen verbindet es sich bei gleicher Behandlung mit *Aethylenbromid*. Da diese Verbindung schwer krystallisirt, wurde sie mit Chlorsilber in das Chlorid und mit Platinchlorid in das *Platindoppelsalz*, $2C_{18}H_{21}NO_3, C_2H_4Cl_2, PtCl_4 + 7H_2O$, einen gelblichweifsen, amorphen Niederschlag, übergeführt. Durch Erhitzen von Codeïn mit Salzsäure haben Matthiessen und Wright[4]) ein amorphes *Chlorocodid*, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, dargestellt, während v. Gerichten[5]) durch Behandlung von Codeïn mit Phosphorpentachlorid ein krystallinisches Chlorocodid von der gleichen Zusammensetzung erhielt, welches mit der amorphen Verbindung isomer sein soll, obwohl beide aus dem Codeïn durch Eintritt von Chlor für

[1]) JB. f. 1884, S. 1389. — [2]) Vgl. Anderson, JB. f. 1850, S. 425. — [3]) JB. f. 1887, S. 2176. — [4]) JB. f. 1869, S. 725. — [5]) JB. f. 1881, S. 931.

Hydroxyl entstehen. Verfasser weist durch eine vergleichende Untersuchung die Identität der beiden Chlorocodide nach. Das Verfahren von Matthiessen und Wright ist zur Darstellung der Verbindung indessen wenig geeignet und liefert nur schwer ein reines, krystallisirendes Product. Das *Goldchloriddoppelsalz* des Chlorocodids, $C_{18}H_{20}ClNO_2, HAuCl_4$, ist ein amorpher, flockiger, gelber Niederschlag, der bei 171 bis 172° unter Zersetzung schmilzt. Das Chloratom ist im Chlorocodid sehr fest gebunden; weder durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, noch mit Alkohol und Natrium, oder mit feuchtem Silberoxyd wird es verdrängt. Wenn man aber Chlorocodid mit alkoholischem Kali auf 120 bis 130° erhitzt, entsteht Chlorkalium, Wasser und *Apocodeïn*, $C_{18}H_{19}NO_2$. Da letzteres nicht krystallisirt, wurde es in Form seines *Platinchloriddoppelsalzes*, $2C_{18}H_{19}NO_2, H_2PtCl_6 + 4H_2O$, analysirt, welches bei 200° sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt. Ebenso wie Matthiessen und Wright von ihrem Chlorocodid angeben, verwandelt sich auch das mit Phosphorpentachlorid bereitete Präparat beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° in Codeïn und Salzsäure zurück und zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° in Methylchlorid und *Apomorphin*, $C_{17}H_{17}NO_2$. Weiter wurde die schon von Anderson erwähnte, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Codeïn entstehende schwefelhaltige Verbindung, das *Sulfocodid*, näher untersucht. Lufttrockenes Codeïn löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure auf. Gieſst man die allmählich tief roth werdende Lösung nach 24 Stunden in Wasser und fällt mit Natriumcarbonat, so scheiden sich amorphe, grünlichweiſse Massen aus. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert nach dem Einleiten von Kohlendioxyd Krystallisationen von weiſsen Nadeln, wovon eine weitere Menge durch Krystallisation der grünen Massen aus heiſsem Wasser erhalten wird. Das so dargestellte *Sulfocodid* ist nach der Formel $C_{18}H_{20}NO_2, SO_3H + 5H_2O$ zusammengesetzt und nach des Verfassers Ansicht durch Eintritt von SO_3H für das Hydroxyl des Codeïns entstanden[1]). Die feinen, seideglänzenden Nadeln des Sulfocodids verlieren bei 100° ihr Krystallwasser vollständig und

[1]) Dabei müſste ein Sauerstoffatom frei werden, über dessen Verbleib nichts angegeben wird. Die um 2 H ärmere Formel $C_{18}H_{18}(SO_3H)NO_2$, wonach die Verbindung sich vom *Apocodeïn* ableiten und nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + H_2SO_4 = C_{18}H_{18}(SO_3H)NO_2 + 2H_2O$$

entstehen würde, discutirt der Verfasser nicht. *O. H.*

verkohlen bei 246°, ohne zu schmelzen. Sie lösen sich schwer in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Die Verbindung reagirt neutral und vereinigt sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Mit Alkaloidreagentien giebt sie von denen des Codeïns verschiedene Reactionen. — Endlich zeigt der Verfasser, daſs das sogenannte *„amorphe“ Codeïn*, welches Anderson[1]) bei der Behandlung von Codeïn mit verdünnter Schwefelsäure erhielt, und das Armstrong[2]) näher untersuchte, mit dem in neuerer Zeit von E. Merck[3]) in den Handel gebrachten *Pseudocodeïn* identisch ist. Zur Darstellung desselben löst man Codeïn in einer überschüssigen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser und erwärmt die Lösung unter Rückfluſs zwei Stunden lang auf dem Dampfbade. Dann verdünnt man mit Wasser und fällt mit Soda. Der grauweiſse Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Natriumcarbonat fractionirt ausgefällt. Die Verunreinigungen (vermuthlich Apocodeïn, vielleicht auch Apomorphin) fallen zuerst aus; danach entsteht ein fast rein weiſser Niederschlag. Dieser wird über Schwefelsäure getrocknet und durch Umkrystallisiren aus heiſsem Ligroin, hierauf aus Essigäther gereinigt. Das Pseudocodeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, krystallisirt aus Ligroin in wasserfreien Warzen vom Schmelzp. 180°, aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Nadeln mit $1 H_2O$. Durch Soda wird es aus seinen Salzlösungen sofort amorph ausgefällt, während Codeïn sich erst nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Gegen Alkaloidreagentien verhält sich das Pseudocodeïn dem Codeïn vollständig gleich; es enthält ein Methoxyl wie das Codeïn; jedoch enthält es im Gegensatz zu letzterem kein Hydroxyl, da es sich mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht acetyliren läſst. Weitere Unterschiede von dem isomeren Codeïn zeigen sich im Krystallwassergehalt der Salze. Das *Hydrochlorid* und das *Hydrobromid* krystallisiren aus wässerigem Alkohol in Nadeln und enthalten zwischen 1 und 2 Mol. Krystallwasser. Das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{18}H_{21}NO_3, HAuCl_4 + 3 H_2O$, ist ein orangegelber, amorpher Niederschlag, der sich schon bei 100° zersetzt. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $2 C_{18}H_{21}NO_3, H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heiſsem salzsäurehaltigem Wasser in feinen, gelben Nadeln. Das *Sulfat*, $2 C_{18}H_{21}NO_3, H_2SO_4 + 2 H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weiſsen, viereckigen Blättchen. *O. H.*

---

[1]) JB. f. 1850, S. 426. — [2]) JB. f. 1871, S. 777. — [3]) JB. f. 1891, S. 2113.

T. and H. Smith. On Gnoscopine[1]). — Das schon im Jahre 1878[2]) entdeckte Alkaloid *Gnoscopin* wurde im reinen Zustande dargestellt und analysirt, es ist nach der Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ zusammengesetzt, schmilzt bei 228° und ist mit dem *Narcotin* isomer. Wird *Narcotin* mit Eisessig im geschlossenen Rohre zwei bis drei Stunden auf 130° erhitzt, so verwandelt sich ein Theil desselben in Gnoscopin. *Ld.*

T. and H. Smith. Xanthaline a new Opiumalkaloid[3]). — In den Mutterlaugen von der Morphinfabrikation wurde ein neues Opiumalkaloid aufgefunden, welches *Xanthalin* genannt wird. Dasselbe ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 206° und bildet mit Mineralsäuren gut charakterisirte, gelb gefärbte Salze, es ist nach der Formel $C_{37}H_{36}N_2O_9$ zusammengesetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Xanthalin zu einer tief orangefarbenen Flüssigkeit auf, concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung auf. *Ld.*

T. and H. Smith. Hydroxanthaline[4]). — Wird eine Lösung von Xanthalinsulfat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht *Hydroxanthalin* von der Zusammensetzung $C_{37}H_{38}N_2O_9$. Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer tiefvioletten Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, aber auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wieder die violette Färbung annimmt. *Ld.*

Martin Freund und Charles Fauvet. Zur Kenntnifs des Geifsospermins[5]). — Statt der von Hesse[6]) für dieses Alkaloid aufgestellten Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ finden die Verfasser ein von Trommsdorff bezogenes, schön krystallisirtes Präparat, nach der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$ zusammengesetzt. Die Base schmilzt bei 189°. Sie bildet mit 1 Aeq. Säure gut krystallisirende Salze und erinnert hierdurch, sowie durch ihre von Langgaard untersuchten physiologischen Wirkungen an das um 2 H ärmere Brucin. Das *Geifsospermin* geht sehr leicht in eine amorphe, zwischen 60 und 70° schmelzende Base von der Zusammensetzung $2C_{23}H_{28}N_2O_4 - H_2O = C_{46}H_{54}N_2O_7$ über, welche sich mit 4 Aeq. Säure verbindet und ein bei 265° schmelzendes Jodmethylat giebt. Bei der Kalischmelze entsteht aus der amorphen Verbindung eine schön krystallisirende, bei 151° schmelzende Base. *O. H.*

---

[1]) Pharm. J. 52, 794—795; Chemikerzeit. 17, Rep. 90. — [2]) Pharm. J. [3] 9, 82. — [3]) Daselbst 52, 793—794; Chemikerzeit. 17, Rep. 89. — [4]) Pharm. J. 52, 794. — [5]) Ber. 26, 1084—1085. — [6]) JB. f. 1880, S. 1074.

O. Hesse. Notiz über Pereiroalkaloide[1]). — In der *Pereirorinde* wurde neben Geifsospermin und Pereirin eine krystallisirende Base aufgefunden, die mit dem *Geifsospermin* von Freund und Fauvet[2]) identisch zu sein scheint, aber von Hesse's Geifsospermin wesentlich verschieden ist. *Ld.*

Antonio Curci. Transformazioni e meccanismo di azione della pilocarpina nell' organismo[3]). — Das *Pilocarpin* geht zum grofsen Theile im Organismus in Pilocarpinat über, woraus die Wirkungen zu erklären sind. *Ld.*

F. B. Ahrens[4]). Zur Kenntnifs des Sparteïns[5]). — Bei der Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd auf *Oxysparteïn* entsteht ein Zwischenproduct, eine Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O_2$. Von dieser wurden das Chlorhydrat, Bromhydrat, Platin- und Golddoppelsalz dargestellt. Bei der Einwirkung von Silberoxyd, sowie von Quecksilberoxyd auf Sparteïn entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O$. Durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Sparteïn entsteht eine dieser isomeren Basen. Chlorkalk erzeugt aus dem Sparteïn *Dehydrosparteïn*, $C_{15}H_{24}O_2$. Durch Erhitzen des Sparteïnsulfates mit Zinkstaub und Zinkoxyd wurden erhalten: Diäthylmethylamin, Pyridin, α-Picolin, α-β-α'-Trimethylpyridin. Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu schliefsen, dafs im Sparteïn ein Stickstoffatom in einem hydrirten und wohl auch alkylirten Pyridinring sich befindet, das zweite Stickstoffatom dürfte in einer offenen Kette zu suchen sein. *Ld.*

A. von Planta und E. Schulze. Ueber Stachydrin[6]). — Verfasser haben ihre[7]) Untersuchungen über die in dem Saft der Wurzelknollen von Stachys tuberifera neben Glutamin, Tyrosin und Stachyose enthaltene, in ihren Reactionen dem Betaïn gleichende Base, welche sie *Stachydrin* nennen, fortgesetzt. Ihre Abscheidung und Trennung von einer zweiten, ebenfalls in den Stachysknollen befindlichen Base gelingt in der Weise, dafs man den aus den zerkleinerten Stachysknollen durch Auspressen gewonnenen Saft zur Entfernung von Eiweifsstoffen, organischen Säuren etc. mit Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit Phosphorwolframsäure versetzt und den hier entstehenden Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure auswäscht und in der Kälte mit

---

[1]) Ann. Chem. 277, 300—302. — [2]) Daselbst 202, 141. — [3]) Ann. chim. farm. 17, 3—8. — [4]) Ber. 26, 3035—3042. — [5]) Vgl. JB. f. 1892, S. 2383. — [6]) Ber. 26, 939—942. — [7]) Ber. 23, 1698; JB. f. 1890, S. 2147 ff. und 2206.

Kalkmilch im Ueberschuſs behandelt. Die von dem Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem durch Einleiten von Kohlensäure das noch vorhandene Calciumoxydhydrat entfernt ist, mit Salzsäure neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Goldchlorid fractionirt gefällt. Nachdem man die erste dunkel gefärbte Fällung entfernt hat, wird der auf weiteren Zusatz von Goldchlorid entstehende heller gefärbte Niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelgold abfiltrirten Lösung erhält man beim Verdunsten derselben groſse prismatische Krystalle, welche in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt werden. Der dabei entstehende Niederschlag enthält zwei Platindoppelsalze, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen. Das in Wasser leichter lösliche Salz ist das *Platindoppelsalz des Stachydrins.* Das durch Zersetzung desselben gewonnene *Chlorhydrat des Stachydrins* wird zur völligen Reinigung noch in das schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz umgewandelt und dieses dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Eine andere, zur Abscheidung des Stachydrins geeignete Methode besteht darin, daſs man die getrockneten und zerkleinerten Stachysknollen mit 90 proc. Alkohol in der Wärme extrahirt, den Extract in geeigneter Weise reinigt, das Stachydrin schlieſslich aus der alkoholischen Lösung mit Quecksilberchlorid ausfällt und das aus dem Quecksilberdoppelsalz erhaltene Chlorhydrat durch Krystallisation reinigt. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene *Chlorhydrat des Stachydrins*, $C_7H_{13}NO_2 . HCl$, krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen Prismen, zeigt gegen die Alkaloidreagentien das gleiche Verhalten, wie das salzsaure Betaïn, unterscheidet sich von diesem aber, auſser durch seine Zusammensetzung, durch seine Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol. Das *Chloroplatinat des Stachydrins*, $2(C_7H_{13}NO_2 . HCl) . PtCl_4 . 2 H_2O$, wird aus der wässerigen Lösung in sehr schönen, groſsen, orangerothen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen erhalten, welche nach Messungen von K. v. Haushofer dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältniſs ist $a : b : c = 0{,}6082 : 1 : 0{,}8277$. Die Krystalle stellen flache Prismen dar. Vorkommende Formen sind: $0P(001) = c$; $\infty \breve{P}\, {}^1/_2 (210) = q$; $\infty P(110) = p$, deren Flächen sehr unvollkommen ausgebildet sind; $\infty \breve{P} \infty (010) = b$; $\breve{P} \infty (011) = r$; gemessene Winkel: $q : b = (210) : (010) = 106^0 55'$; $r : b = (011) : (010) = 129^0 37'$; $p : b = (110) : (010) = 120^0 45'$; $p : q = (110) : (210) = 165^0 41'$; $p : r = (110) : (011)$

$= 107^{0} 22'$. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $\infty \bar{P} \infty$ (100). Das *Chloraurat des Stachydrins*, $C_7H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen, gelben Prismen aus. Das durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Silberoxyd erhaltene freie *Stachydrin*, $C_7H_{13}NO_2$, wird aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung in farblosen, durchsichtigen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen erhalten, welche beim Trocknen unter Verlust von Krystallwasser weifs und undurchsichtig werden. Nach dem Trocknen bei 100° zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 210°. Die wässerige Lösung des Stachydrins reagirt nicht alkalisch und zeigt auch darin das gleiche Verhalten, wie das Betaïn. *Wt.*

H. und C. G. Santesson. Ueber das Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka [1]). — I. Ueber Blay-Hitam. Das Pfeilgift der Panggahn, eines Stammes der Orang Hûton, stammt von Blay-Hitam, einer bisher unbekannten Strychnosart. Der Saft und die Rinde dieser Pflanze dienen den Wilden zur Bereitung ihres Pfeilgiftes. Die chemische Untersuchung der Droge durch die Verfasser hat ergeben, dafs in derselben, von einigen nicht bestimmbaren Nebenproducten abgesehen, hauptsächlich *Brucin* enthalten ist. *Mt.*

J. Tafel. Ueber die Oxydation des Strychnins [2]). — Frühere Untersuchungen [3]) haben ergeben, dafs im Strychninmolekül ein Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- oder Indolringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüfst hat, ferner dafs diese Carboxylgruppe zugleich mit jenem Stickstoffatom einem weiteren ringförmigen Atomcomplex angehört. Die Bemühungen, durch Oxydation des Strychnins zu einfachen Derivaten jener Atomringe zu gelangen, blieben lange fruchtlos, nunmehr ist es gelungen, durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure neben Pikrinsäure eine Reihe gut charakterisirter Säuren zu erhalten, von denen namentlich eine Aufschlüsse über die Atomverkettung im Strychninmolekül verspricht, dieselbe hat die Formel $C_{10}H_5N_3O_8$, sie enthält zwei Nitrogruppen und wird durch Zinnchlorür in die Verbindung $C_{10}H_9N_3O_4$ übergeführt, welche eine schwache Base, zugleich aber noch Säure ist. Die Säure $C_{10}H_5N_3O_8$ enthält eine Carboxylgruppe, denn sie spaltet Kohlensäure ab, wobei die Säure $C_9H_5N_3O_6$ entsteht, welche wohl *Dinitrodioxychinolin* sein dürfte. *Ld.*

---

[1]) Arch. Pharm. **231**, 591—612. — [2]) Ber. **26**, 333—335. — [3]) Ber. **23**, 2731; Ann. Chem. **264**, 33; **268**, 229.

J. S. Meulenhoff. Ueber einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen [1]). — Das Oxäthylbrucinjodid krystallisirt wie das Bromid. Ebenfalls wurden das Rhodanid, das Cyanid, das Sulfat, das Chromat erhalten. Die Oxäthylbrucinverbindungen geben dieselben Reactionen wie Brucin. Verfasser hat das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz von *Bromäthylbrucin* dargestellt. Das Bromid ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, besitzt $[\alpha]_D = + 24^0 19'$ für $^1/_2$ proc. Lösung. Das Bromid vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem Perbromid von der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_2H_4Br_2 . Br_2$. Das Bromäthylbrucinchlorid bildet weifse Krystalle ohne Krystallwasser, ebenso das Jodid. Verfasser hat ebenfalls das Rhodanid, Chromat, Dichromat erhalten. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Bromäthylbrucinbromid in eine starke Base, das *Vinylbrucin*, übergeführt, dessen Reactionen denen von Brucin gleichen. *Wr.*

J. S. Meulenhoff. Ueber einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen [2]). — Das Oxäthylbrucinjodid krystallisirt ähnlich wie das Bromid. Das Cyanid krystallisirt ohne Wasser, das Rhodanid und das Chromat mit 1 Mol., das Sulfat mit 3 Mol. Wasser. Die Oxäthylbrucinverbindungen geben mit concentrirter Salpetersäure und mit Zinnchlorür, sowie mit den übrigen bekannten Reagentien dieselben Reactionen wie Brucin. 2. *Bromäthyl- und Vinylbrucinverbindungen.* Das Bromid des Bromäthylbrucins ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Reactionen sind weniger intensiv wie bei Brucin. Die übrigen Bromäthylbrucinverbindungen geben dieselben Reactionen wie Brucin. Das Bromid vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem Perbromid, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_2H_4Br_2 . Br_2$. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Bromäthylbrucinbromid in *Vinylbrucin*, eine starke Base, übergeführt. Das Vinylbrucin giebt dieselben Reactionen wie das Brucin. B. *Vom Strychnin abgeleitete Verbindungen.* 1. *Oxäthylstrychninverbindungen.* Oxäthylstrychnin wurde schon von Meysel erhalten. Die Reactionen gleichen denen des Strychnins. Besonders schön krystallisirt das Goldchloriddoppelsalz. 2. *Bromäthyl- und Strychninverbindungen.* Die Umsetzung von Strychnin mit Aethylenbromid ist unvollständig.

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 294; Ref.: Chem. Centr. 54, II, 1065—1066; vgl. daselbst, S. 761. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 324—335; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1065—1066 u. 1099 (Ref. Muhlert).

Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird es in Vinylstrychnin übergeführt. *Wr.*

E. Merck. Veratrinum crystallisatum [1]). — Das von Merck dargestellte und in den Handel gebrachte *krystallinische Veratrin* ist identisch mit dem von anderen Autoren *Cevadin* genannten Körper. Es bildet weifse Krystalle von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9$, die Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Der Schmelzpunkt der vom Wasser befreiten Krystalle liegt bei 202°. Das krystallisirte Veratrin löst sich leicht in Aether, in 10 bis 12 Thln. kalten Weingeistes, leicht in heifsem Weingeist, fast alle Salze sind amorph. *Ld.*

Furanreihe.

Henry B. Hill und Walter L. Jennings. Ueber einige Producte der trockenen Destillation des Holzes [2]). — Methylfurfurol und Methylbrenzschleimsäure. Aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Rohfurfurol läfst sich eine Fraction 184 bis 186° gewinnen, welche aus *Methylfurfurol* besteht, identisch mit dem von Bieler und Tollens und von Maquenne durch Destillation von Seetang und von Isodulcit mit Schwefelsäure gewonnen Product. Das Methylfurfurol wurde mittelst seiner Bisulfitverbindung gereinigt, siedet dann bei 187° (corr.) und bildet eine farblose, rasch dunkelnde Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1082 (18°). Mit Phenylhydrazin bildet es ein flüssiges, nicht weiter untersuchtes Hydrazon. Mit Ammoniak in wässeriger Lösung wird *Methylfurfuramid*, $(CH_3.C_4H_2O.CH)_3N_2$, Schmelzp. 86 bis 87°, erhalten. Aus dem von 200 bis 220° siedenden Theil des Holzöles wurde Guajacol isolirt. Die Oxydation des Methylfurfurols zu der entsprechenden *Methylbrenzschleimsäure* konnte nicht nach der beim Furfurol mit Erfolg verwendeten Methode durch Einwirkung von Alkali erreicht werden. Dagegen gab die Oxydation mit Silberoxyd sehr gute Resultate. *Schr.*

L. v. Wissell und B. Tollens. Ueber den Furfur- und Furalkohol und einige Derivate desselben [3]). — *Furfuralkohol* wurde hergestellt durch Versetzen des bei 160° siedenden Antheils des käuflichen Furfurols mit wässeriger Natriumhydroxydlösung. Nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd destillirt man mit Wasserdampf

---

[1]) Arch. Pharm. 231, 135; Ber. 26, Ref. 284. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 159—185. — [3]) Ann. Chem. 272, 291—306.

und scheidet aus dem Destillate mit Pottasche den Furfuralkohol ab. Der Destillationsrückstand kann zur Darstellung von Brenzschleimsäure dienen:

$$2\,C_5H_4O_2 + KOH = C_5H_6O_2 + C_5H_3O_3K$$

Furfurol — Furfuralkohol — Brenzschleimsaures Kalium

Furfuralkohol siedet bei 168 bis 170°; fast farbloses, neutral reagirendes Oel, das in Wasser löslich ist. Spec. Gew. 1,1356. Verharzt mit Mineralsäuren leicht. Ganz reiner Furfuralkohol röthet entgegen der Ansicht Schiff's Anilinacetat nicht.

Aetherderivate des Furfuralkohols:	Siedep.	Spec. Gew.
1. Furfurylmethyläther, $C_5H_5O_2CH_3$	134—136°;	1,0315 bei 20°
2. Furfuryläthyläther, $C_5H_5O_2C_2H_5$	148—150°;	0,9880 „ „
3. Furfurylnormalpropyläther, $C_5H_5O_2C_3H_7$	164—168°;	0,9719 „ „
4. Furfuryl-Isopropyl- und Isobutyläther wurde nicht erhalten.		
5. Furfuryl-Amyläther, $C_5H_5O_2C_5H_{11}$	196—198°;	
Esterderivate des Furfuralkohols:		
1. Benzoylester, $C_7H_5O_2C_5H_5O$	270—272°;	1,1776 „ „
2. Acetylester, $C_2H_3O_2C_5H_5O$	175—177°;	1,1175 „ „

Bru.

Charles E. Saunders[1]) berichtete über einige Derivate des Brenzschleimsäureamids (Pyromucamids). Er fand, dafs Brom für sich auf β-δ-Dibrombrenzschleimsäureamid (Dibrompyromucamid) nicht einwirkt, dafs dagegen bei der Einwirkung von Brom und verdünnter Kalilauge auf dasselbe neben Monobrommaleïnsäure *β-δ-Dibromfurfuronitril*, C_5HBr_2NO, entsteht, welches charakteristische und ziemlich angenehm riechende, farblose, mit Wasserdampf flüchtige, in Wasser kaum, in Aether und heifsem Alkohol leicht lösliche, bei 88° schmelzende und bei 225° siedende, leicht sublimirende Blättchen oder Tafeln bildet. Durch concentrirte Salzsäure wird es wieder in β-δ-Dibrombrenzschleimsäureamid verwandelt. Bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäureamid (Pyromucamid) erhält man das *Tetrabromid*, $C_5H_5NBr_4O_2$, in farb- und geruchlosen, gegen 121° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether, Chloroform, Eisessig und Alkohol fast nicht, in Essigäther und Aceton ziemlich leicht löslichen Krystallen. Beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig wird es zersetzt. Beim Behandeln desselben in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entsteht wieder Brenzschleimsäureamid. Durch Einwirkung von alkoholischem Natron in der Kälte wird es in β-γ-Dibrombrenz-

[1]) Amer. Chem. J. 15, 130.

schleimsäure verwandelt. In Bromwasser löst sich Brenzschleimsäureamid (Pyromucamid) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer starken anorganischen Base dunkelblaue, manchmal auch purpurne Farbe annimmt, und es ergab sich, dafs bei Anwendung von 2 At. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäureamid die tiefste Färbung auf Zusatz von Alkali entsteht. Die Färbung bildet sich auch bei Anwendung von Chlorwasser an Stelle von Bromwasser, aber nicht bei Anwendung von Jod oder Salpetersäure. Behandelt man die Lösung von Brenzschleimsäureamid in Bromwasser an Stelle von Alkali mit Anilin, erhält man einen röthlichen, unbeständigen, gegen 78° schmelzenden Niederschlag, der sich beim Behandeln mit Alkohol in der Kälte zu zersetzen scheint. Nimmt man anstatt Anilin eine gesättigte wässerige Phenylhydrazinlösung, so entsteht ein glänzend rother Niederschlag, welcher nach der Formel $C_{11}H_{11}N_3O_2$ constituirt ist, also die Elemente von 1 Mol. Brenzschleimsäureamid und 1 Mol. Phenylhydrazin weniger 2 At. Wasserstoff enthält. Dieser Körper hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern er schwärzt sich zwischen 150 und 160°. Er löst sich, wahrscheinlich unter Zersetzung, in wässeriger oder alkoholischer Kalilauge unter merklich intensiverer Rothfärbung. In Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff löst er sich nur schwer, etwas leichter in Alkohol oder Aceton, woraus er in kleinen glänzenden, dunkelrothen Schuppen krystallisirt erhalten wird. *Wt.*

H. B. Hill und W. S. Hendrixson. On Chlorsulfopyromucic acids [1]. — β-Chlorpyroschleimsäure [2] löst sich leicht und ohne merkliche Verkohlung in rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1,95). Die entstandene *β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure* wird nach dem Verdünnen und Neutralisiren mit Baryumcarbonat in der gebräuchlichen Weise isolirt. Sie krystallisirt in halbkugelig angeordneten undeutlich strahligen Nadeln und ist sehr zerfliefslich. Das *Baryumsalz*, $C_5HClSO_6Ba + 4H_2O$, krystallisirt in Prismen, die an der Luft etwas verwittern und bei 100° oder über Schwefelsäure leicht entwässert werden. In heifsem Wasser ist es leicht, in kaltem wenig löslich. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 1,87 Proc. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz*, $C_5HClSO_6Pb + 4H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen

---

[1] Amer. Chem. J. 15, 145—158. — [2] JB. f. 1890, S. 1458 u. 1722. Die β-Chlorpyroschleimsäure wurde bereitet durch Reduction von β-γ-Dichlorpyroschleimsäure mit 1 proc. Natriumamalgam. Bei Anwendung des $1\frac{1}{2}$fachen der berechneten Menge ist die Reduction vollständig. Ausbeute 50 Proc. der theoretischen.

der heifsen Lösung in dicken rhombischen Prismen, verwittert etwas und wird bei 125° wasserfrei. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_5HClSO_6K_2 + H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen der heifsen Lösung in durchscheinenden Prismen, die über Schwefelsäure verwittern, und ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. Um die Constitution der β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure festzustellen, wurde sie in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, jedoch ohne befriedigenden Erfolg, während die gebromte Säure leicht ihr Brom abgiebt. Natriumamalgam entfernt zwar das Chlor, aber auch die Sulfogruppe als schweflige Säure, so dafs β-Chlorpyroschleimsäure wieder erhalten wird. Auch andere Reductionsmittel versagten. Auch δ-Sulfopyroschleimsäure wird im Gegensatz zur β-Säure durch Natriumamalgam leicht zu Pyroschleimsäure reducirt, während die Derivate der β-Sulfosäure sich wie diese selbst verhalten. Durch Brom in wässeriger Lösung wird β-Chlor-δ-sulfopyroschleimsäure, wie alle darauf untersuchten Derivate der δ-Sulfopyroschleimsäure, unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt; daneben entsteht *Chlorfumarsäure* [1]. Salpetersäure führt die *β-Chlor-δ-sulfosäure* leicht in *β-Chlor-δ-nitropyroschleimsäure*, $C_5H_2ClNO_5 + H_2O$, über. Die trockene Sulfosäure wird in kalter rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann in gelinder Wärme verdunstet; das Product wird erst aus Wasser, dann aus Benzol, endlich wieder aus Wasser umkrystallisirt. Die Chlornitrosäure ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Sie krystallisirt in dicken Nadelbüscheln oder bei langsamer Bildung in monoklinen (?) Prismen, wird bei 75° wasserfrei und schmilzt dann bei 140 bis 141°. — β-γ-Dichlorpyroschleimsäure wird durch rauchende Schwefelsäure innerhalb einiger Stunden in *β-γ-Dichlor-δ-sulfopyroschleimsäure* verwandelt, welche strahlige, leicht zerfliefsliche Nadeln bildet. Ihr *Baryumsalz*, $C_5Cl_2SO_6Ba + 5H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kugeligen Aggregaten strahliger Nadeln. Es ist luftbeständig, verliert einen Theil des Wassers bei 100°, den Rest erst bei 180°. Die bei 18° gesättigte wässerige Lösung enthält 9,97 Proc. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz*, $C_5Cl_2SO_6Pb + 3H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_5Cl_2SO_6K_2 + H_2O$, bildet auch in kaltem Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich im Exsiccator

[1]) Kauder, JB. f. 1885, S. 1366.

nicht verändern. Das *Calciumsalz* ist unkrystallinisch, auch in kaltem Wasser leicht löslich. Durch Brom in wässeriger Lösung wird die *β-γ*-Dichlor-*δ*-sulfopyroschleimsäure zu Kohlensäure, Schwefelsäure und *Dichlormaleïnsäure* oxydirt, durch rauchende Salpetersäure in *β-γ*-Dichlor-*δ*-nitropyroschleimsäure übergeführt [1]). *δ*-Chlorpyroschleimsäure, in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure eingetragen, verwandelt sich vollständig in *β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure*. Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in dendritischen luftbeständigen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $C_5HClSO_6Ba + 5H_2O$, bildet grofse, strahlige, luftbeständige Nadeln, welche über Schwefelsäure $4H_2O$, das letzte bei 130° abgeben. Die bei 18° gesättigte wässerige Lösung enthält 1,7 Proc. wasserfreies Salz; in heifsem Wasser ist es leicht löslich. Das *saure Baryumsalz*, $(C_5H_2ClSO_6)_2Ba + 4H_2O$, durch Vermischen des neutralen mit der freien Säure bereitet, krystallisirt aus heifsem Wasser in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, die sich an der Luft und über Schwefelsäure nicht verändern. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 7,23 Proc. wasserfreies Salz. Das *Calciumsalz*, $C_5HClSO_6Ca + 2H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die sich im Exsiccator nicht verändern und das Krystallwasser erst bei 200° vollständig verlieren. Das *Bleisalz*, $C_5HClSO_6Pb + H_2O$, krystallisirt in compacten Büscheln von Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter löslich und verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100° (160°). Das *Kaliumsalz*, $C_5HClSO_6K_2$, bildet lange, wasserfreie Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub wird die *β*-Sulfo-*δ*-Chlorpyroschleimsäure, wenn auch viel schwieriger als die *β*-Sulfo-*δ*-Brompyroschleimsäure [2]), in *β*-Sulfopyroschleimsäure übergeführt, womit ihre Constitution bewiesen ist. — Durch überschüssiges Brom wird die *β*-Sulfo-*δ*-Chlorpyroschleimsäure in *Sulfofumarsäure* [3]) verwandelt unter Bildung nur geringer Mengen von Schwefelsäure. Leitet man dagegen nur 1 Mol. Brom mittelst eines Luftstromes in die kalte wässerige Lösung des Baryumsalzes der Säure und concentrirt die so erhaltene schwach saure Lösung, so wird das Baryumsalz einer *α-α-Chlorbromfurfuran-β-sulfosäure* erhalten. Die freie Säure bildet eine wachsähnliche zerfliefsliche Masse mit nur geringen Anzeichen von krystallinischer Structur. Das *Baryumsalz*, $(C_4HClBrSO_4)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus heifser Lösung in perlmutterglänzenden Tafeln, ist in heifsem

---

[1]) Hill und Jackson, a. a. O. — [2]) Hill und Palmer, JB. f. 1888, S. 1849 und 2125. — [3]) Hill und Palmer, a. a. O.

Wasser leicht löslich, weniger in kaltem (die bei 18° gesättigte Lösung enthält 4,27 bis 4,30 Proc. wasserfreies Salz) und wird bei 120° wasserfrei. Das *Calciumsalz*, $(C_4HClBrSO_4)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in grofsen, concentrisch gruppirten Nadeln und wird erst bei 160° wasserfrei. Das *Bleisalz*, $(C_4HClBrSO_4)_2Pb + H_2O$, wird durch Verdunstung im Vacuum in halbkugeligen Massen erhalten. In Wasser, auch heifsem, ist es wenig löslich. Es wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Das *Kaliumsalz*, $C_4HClBrSO_4K$, ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem wenig löslich, so dafs die heifse concentrirte Lösung beim Erkalten zu kleinen, glänzenden Blättchen erstarrt. — Chlor wirkt auf die Salze der β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure nicht so einfach, wie Brom; es entsteht Schwefelsäure und Sulfofumarsäure, während die erwartete Dichlorfurfuransulfosäure nicht immer mit Sicherheit erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf β-Sulfo-δ-chlorpyroschleimsäure wird keine Nitrosäure, sondern Sulfofumarsäure als Hauptproduct erhalten. *S.*

Henry B. Hill und W. L. Jennings[1]) haben Methylpyroschleimsäure durch Oxydation von Methylfurfurol, welches aus den höher siedenden Fractionen von Furfurol (von der trockenen Destillation des Holzes) isolirt war, mittelst Silberoxyd dargestellt, da die für die Gewinnung der Schleimsäure aus Furfurol gebräuchliche Methode — Behandlung mit wässeriger oder alkoholischer Alkalilösung — beim Methylfurfurol sehr unbefriedigende Ausbeute ergab[2]). 10 g Methylfurfurol wurden mit 50 g Silberoxyd und 800 g Wasser schnell aufgekocht, nach Beendigung der Reaction Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt und wieder gekocht. Wenn die hierbei eintretende neue Reduction beendigt war, wurde filtrirt, stark eingeengt, nochmals filtrirt und mit Salzsäure angesäuert. Die beim Erkalten ausgeschiedene Methylpyroschleimsäure, $C_6H_6O_3$, deren

---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 165—185. — [2]) Die Verfasser haben diese, von H. Schiff (JB. f. 1890, S. 1725) empfohlene Methode dahin abgeändert, dafs sie den gleichzeitig entstehenden Furfurylalkohol, statt ihn mit Aether auszuziehen, durch Salzsäure zerstören, wodurch bedeutend an Zeit gespart wird. Es wurden so 35 bis 40 Proc. des Furfurols an Schleimsäure erhalten. Aber auch für die Gewinnung der Schleimsäure ist die Oxydation des Furfurols durch Silberoxyd vorzuziehen, obwohl Lessing (Ann. Chem. **165**, 279) auf diese Art nur 12 Proc. der berechneten Menge erhielt. Nach dem oben beschriebenen Verfahren gelang es, abgesehen von der in dem salzsauren Filtrat gelösten Quantität, 82 Proc. der berechneten Menge zu erhalten.

Gewicht 84 Proc. der berechneten Menge betrug (ungerechnet den im Filtrat gelösten Antheil), war fast farblos und zeigte gewöhnlich nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzp. 108 bis 109°. Sie sublimirt leicht bei niederer Temperatur, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In heifsem Wasser ist sie äufserst löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen oder kleinen sechsseitigen Tafeln (durch Entwickelung der Basis). Aus verdünnten Lösungen scheidet sie sich oft in federartigen Aggregaten aus. Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthält 1,89 Proc. der Säure. Methylpyroschleimsäure ist demnach weniger löslich als Pyroschleimsäure [1]. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_5O_3)_2Ba$, wird durch Verdampfen der Lösung in kleinen, wasserfreien, farblosen Oktaëdern erhalten. Die gesättigte Lösung enthält bei 19,6° 22,6 Proc., bei 99° 20,86 Proc. des Salzes, dessen Löslichkeit also mit steigender Temperatur abnimmt. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in Nadelbüscheln; die gesättigte Lösung enthält bei 20,2° 12,72 Thle. wasserfreies Salz, bei höherer Temperatur etwas mehr. Das *Silbersalz*, $C_6H_5O_3Ag$, durch Fällung erhalten, krystallisirt aus viel kochendem Wasser in feinen Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_6H_5O_3Na$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol nach langem Stehen in dichten Büscheln feiner Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5O_6K$, ebenfalls sehr leicht löslich, krystallisirt in kugeligen Aggregaten kurzer Prismen. Der *Aethylester*, $C_6H_5O_3.C_2H_5$, mittelst absoluten Alkohols und Salzsäuregas dargestellt, ist flüssig (auch in einer Mischung von Eis und Salz) und siedet bei 213 bis 214° (766 mm, Faden ganz im Dampf). Der Ester löst sich innerhalb einiger Tage in concentrirtem wässerigen Ammoniak auf; durch Eindampfen der Lösung wird das *Methylpyroschleimsäureamid*, $C_6H_5O_2.NH_2$, in langen, farblosen Prismen erhalten, die bei 131° schmelzen, sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, ziemlich in heifsem Benzol oder Ligroin, wenig in kaltem lösen. Leitet man den Dampf von 2 Mol. Brom durch eine Suspension von 1 Mol. Methylpyroschleimsäure im 15 fachen Gewicht kalten Wassers, wobei die Säure sich löst und Kohlensäure entweicht, läfst einige Zeit

[1] Hiernach ist die frühere Angabe (JB. f. 1889, S. 1472) zu berichtigen. 100 ccm einer bei 17° gesättigten Lösung enthielten 3,35 g Pyroschleimsäure, dagegen lösten 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung bei 17° nur 0,60 g Pyroschleimsäure.



stehen und zieht mit Aether aus, so wird die von Wolff[1] durch Zersetzung der β-Bromlävulinsäure erhaltene *Acetylacrylsäure* gewonnen. Sie schmolz nach wiederholter Sublimation bei 123 bis 124°. Das *Silbersalz*, $C_5H_5O_3Ag$, durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer mit Silbernitrat vermischten Lösung der Säure erhalten, kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in zusammengehäuften sechsseitigen Tafeln gewonnen werden; aus minder reiner Lösung wird es in dendritischer Form erhalten. Die Identität wurde ferner bestätigt durch directen Vergleich mit Wolff's Säure, durch Bildung von $\alpha\beta$-Dibromlävulinsäure mittelst Brom (Schmelzp. 107 bis 108°) und des Phenylhydrazons, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, vom Schmelzp. 156 bis 157°. Die Bildung von Acetacrylsäure, welche nach der Gleichung $C_6H_6O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_5H_6O_3 + CO_2 + 4HBr$ verläuft, beweist, dafs die Methylgruppe der Methylpyroschleimsäure die δ-Stellung hat. Löst man Methylpyroschleimsäure unter Kühlung in dem dreifachen Gewicht rauchender Schwefelsäure, läfst 24 Stunden stehen und neutralisirt die verdünnte Lösung mit Baryumcarbonat, so krystallisirt aus der filtrirten und concentrirten Lösung das Baryumsalz der β(?)-*Sulfomethylpyroschleimsäure*, $C_6H_4SO_6Ba + 5H_2O$, in langen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Dasselbe ist in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem und wird am besten im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Kocht man seine Lösung mit Brom, so wird keine Schwefelsäure gebildet, auf Zusatz von Barythydrat entsteht ein Niederschlag, der Baryumsulfofumarat zu sein scheint. Wahrscheinlich nimmt also die Sulfogruppe in der Sulfomethylpyroschleimsäure die β-Stellung ein. Brom wirkt auf Methylpyroschleimsäure unter vorübergehender Bildung eines Additionsproductes (s. am Schlufs des Artikels) wie auf Methylderivate des Benzols, d. h. in der Kälte tritt es in den Ring, in der Wärme in das Methyl substituirend ein. Die so entstehenden Körper verhalten sich auch wie die analogen aromatischen Verbindungen. Zur Darstellung der (β?) *Brommethylpyroschleimsäure*, $C_6H_5BrO_3$, wird Methylpyroschleimsäure in dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Eisessig gelöst und etwa $1^1/_2$ Mol. Brom mit der Vorsicht zugefügt, dafs die Temperatur nicht über 17° steigt. Man läfst einige Zeit stehen, verdunstet den meisten Bromwasserstoff über Kalk und zieht mit Aether aus, verwandelt den Aetherrückstand durch alkoholisches Aetznatron in das Natriumsalz, sammelt dieses auf einem Filter, löst es in Wasser, entfärbt

[1]) JB. f. 1887, S. 1748.

durch Kohle und fällt die freie Säure aus der Lösung. Die Brommethylpyroschleimsäure krystallisirt in farblosen Nadeln. Schmelzp. 150 bis 151°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol, weniger in kaltem, schwer in Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. Heifses Wasser löst sie nur spärlich, noch weniger kaltes (die bei 21,4° gesättigte Lösung enthält 0,28 Proc. Säure). Das *Baryumsalz* wurde durch Fällung erhalten. Aus heifsem Wasser krystallisirt es beim Abkühlen in dendritischen Nadeln $(C_6H_4BrO_3)_2Ba + 4H_2O$, die über Schwefelsäure schnell verwittern. Die bei 20,2° gesättigte Lösung enthält 0,59 Proc. des wasserfreien Salzes. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_4BrO_3)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Büscheln kurzer Nadeln, die bei 110° entwässert werden. Die wässerige Lösung enthält bei 20° 0,41 Proc. wasserfreies Salz. Das *Silbersalz*, $C_6H_4BrO_3Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kugeligen Aggregaten dendritischer Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4BrO_3K$, bildet kleine, sehr leicht lösliche wasserfreie Nadeln. Leitet man Bromdampf in Wasser, in dem Brommethylpyroschleimsäure suspendirt ist, so löst sich letztere auf, während sich eine kleine Menge eines unlöslichen, aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 90 bis 91° krystallisirenden Körpers von nicht saurer Natur abscheidet. Die hiervon filtrirte Lösung giebt an Aether eine anfangs zähflüssige Säure ab, welche aus Benzol in Rosetten vom Schmelzp. 61° krystallisirt, sich leicht in Wasser löst und nach dem Bromgehalt eine *Bromacetacrylsäure*, $C_6H_5BrO_3$, darstellt. Hiernach ist anzunehmen, dafs das Brom der Brommethylpyroschleimsäure im Kern enthalten ist. — Eine mit der beschriebenen isomere *ω-Brommethylpyroschleimsäure* wird erhalten, wenn Brom in der Wärme auf Methylpyroschleimsäure einwirkt; jedoch ist die Reaction nicht einfach und giebt die beste Ausbeute, wenn das Doppelte der theoretischen Menge Brom angewendet wird. Daneben entsteht in kleinerer Menge die obige (β?) Säure. Zur Darstellung der ω-Säure wird 1 Mol. Methylpyroschleimsäure in dem sechsfachen Gewicht Chloroform gelöst und zu der kochenden Lösung eine Lösung von 2 Mol. Brom in seinem gleichen Gewicht Chloroform allmählich hinzugefügt. Es entwickelt sich sogleich Bromwasserstoff und nach dem Erkalten (häufig noch während des Bromirens) scheidet sich die neue Säure krystallinisch aus (60 Proc. der Methylpyroschleimsäure), welche durch Waschen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform oder Benzol gereinigt wird. Die ω-Brommethylpyroschleimsäure, $C_6H_5BrO_3$, krystallisirt in kleinen, verwachsenen, schiefen Blättchen

vom Schmelzp. 147 bis 148°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, weniger in siedendem Benzol und Chloroform, mehr in siedendem Toluol, kaum in Schwefelkohlenstoff. Von Wasser wird die Säure schon in der Kälte angegriffen, von heifsem bezw. kochendem leicht zersetzt in Bromwasserstoff und *ω-Oxymethylpyroschleimsäure*, $C_6H_6O_4$. Diese wird durch Verdunsten der erhaltenen Lösung über Kalk im Vacuum, Aufnehmen des schwarzen Rückstandes in heifsem Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Kohle, abermaliges Verdunsten und Krystallisiren des Rückstandes aus einer Mischung von Toluol und absolutem Alkohol als krystallinische Masse erhalten, die bei 162 bis 163° unter Zersetzung schmilzt. Die Oxysäure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Aether nur wenig und fast unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Ihr *Baryumsalz* wird aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten als Firnifs, durch Zusatz von Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Das Verhalten der ω-Bromsäure gegen Wasser beweist die Stellung des Bromatoms in der Seitenkette. *ωβ(?)-Dibrommethylpyroschleimsäure*, $C_6H_4Br_2O_3$, bildet sich bei der Behandlung der β-Bromsäure mit Brom in siedendem Chloroform oder auch direct aus Methylpyroschleimsäure, indem man diese Nachts über dem Dampfe des dreifachen Gewichtes Brom aussetzt, das halbflüssige Product gut mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform wäscht und aus siedendem Toluol krystallisirt. Sie bildet kleine, schiefe Täfelchen, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Toluol, schwer in kochendem Benzol und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Durch Erwärmen mit Wasser wird sie in Bromwasserstoff und *ω-Oxy β(?)-Brommethyl pyroschleimsäure*, $C_6H_5BrO_4$, übergeführt, die man aus Benzol mit Alkohol krystallisirt. Aus kochendem Chloroform wird sie in Prismen mit schiefer Endigung erhalten, die bei 153 bis 154° schmelzen und beim Abkühlen eine zähe Masse bilden. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr wenig in siedendem Schwefelkohlenstoff, etwas mehr in siedendem Chloroform, mäfsig in heifsem Benzol, kaum in Ligroin. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser, welches nicht ganz ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann. Das *Baryumsalz* bildet kurze, zu Büscheln vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Durch Natriumamalgam wird die Säure in ω-Oxymethylpyroschleimsäure übergeführt. — Das oben erwähnte Additionsproduct *Methylpyroschleimsäuretetrabromid*, $C_6H_6Br_4O_3$, kann man isoliren, indem

man zu einer mit Eis und Salz gekühlten Lösung von Methylpyroschleimsäure 5 Thle. Chloroform, 2 Mol. Brom, mit etwas Chloroform verdünnt, allmählich und unter beständigem Schütteln hinzufügt. Das Product scheidet sich bald in flachen, farblosen Nadeln aus. Man läfst noch kurze Zeit stehen, filtrirt schnell ab, wäscht mit kaltem Chloroform, prefst zwischen Filtrirpapier und trocknet im Exsiccator, in welchem jedoch bald Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung eintritt. Die Substanz läfst sich nicht umkrystallisiren, ist überhaupt sehr zersetzlich, zerfliefst schnell an feuchter Luft, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 95° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden) und wird durch Natriumacetat in Eisessig in β(?)-Brommethylpyroschleimsäure übergeführt. *S.*

E. A. Kehrer und W. Kleberg. Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe[1]). — Aehnlich wie mit Benzaldehyd condensirt sich die Lävulinsäure auch mit *Furfurol* und bildet damit in alkalischer Lösung δ-Furfurallävulinsäure[2]), in saurer β-Furfurallävulinsäure. Zur Darstellung der *β-Säure* erhitzt man molekulare Mengen von Lävulinsäure, Furfurol und geschmolzenem Natriumacetat in einem mit Rückflufskühler versehenen Rundkolben unter öfterem Schütteln zu gelindem Sieden, wobei deutliche Kohlensäureentwickelung stattfindet und die Masse sich färbt. Der zähflüssige Kolbeninhalt wird noch heifs in siedendes Wasser gegossen und nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen braunen Harz abfiltrirt. Das Filtrat neutralisirt man genau mit Natronlauge, concentrirt es durch Eindampfen und zersetzt es in der Kälte mit Salzsäure. Das ausgefallene Rohproduct zieht man zu seiner Reinigung mit wenig warmem Benzol aus und krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um. Die *β-Furfurallävulinsäure* $C_4H_3OCH{=}C(CO{-}CH_3){-}CH_2{-}CO_2H$ krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Wasser in gelben, stark lichtbrechenden Prismen oder Tafeln, aus kalten wässerigen Lösungen zuweilen in langen, wasserhellen, an der Luft bald trübe werdenden Nadeln. Sie schmilzt bei 153°. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in grünlichgelb, dann gelb übergeht und schliefslich ganz verschwindet. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich, durch Alkohol fällbar und amorph.

---

[1]) Ber. 26, 345—353. — [2]) JB. f. 1891, S. 1698—1699; Ludwig und Kehrer, Ber. 24, 2776, 4104; Erdmann, Ber. 24, 3201.



Das *Phenylhydrazon* $C_{16}H_{16}N_2O_3$ bildet gelbe, rhombische, bei 168° schmelzende Täfelchen. Durch Natriumamalgam und Wasser wird die β-Furfuralllävulinsäure zu *β-Furfuryllävulinsäure* $C_{10}H_{12}O_4$ reducirt, die aus heifsem Wasser in weifsen Körnern oder Prismen vom Schmelzp. 100 bis 101° krystallisirt. Bei der im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom langsam vorzunehmenden trockenen Destillation geht die β-Furfuralllävulinsäure zum grofsen Theil in *m-Aceto-α-oxycumaron* $C_{10}H_8O_3$ über:

```
CH——CH HO₂C—CH₂            CH——C—C(OH)=CH
||    ||       /        =   ||   ||         |          + H₂O.
CH—O—C—CH=C—CO—CH₃         CH—O—C—CH====C—CO—CH₃
```

Diese als Phenol zu betrachtende Verbindung wird durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt. Das Acetooxycumaron krystallisirt aus heifser verdünnter Essigsäure in feinen, gelblichen Nadeln; es schmilzt bei 190°, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure gelbroth und löst sich darin zu einer gelben Flüssigkeit. Mit Basen bildet es Salze, deren Lösungen stärker gefärbt sind, als die des Phenols; mit Diazobenzolsulfosäure und dergleichen entstehen Farbstoffe. Der zur Reinigung des Phenols verwendete Aether hinterläfst beim Verdunsten ein braunes Oel, vermuthlich das durch Kohlensäureabspaltung aus der Furfuralllävulinsäure entstandene *Keton* $C_4H_3O{-}CH{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_3$. — *βδ-Difurfuralllävulinsäure* $C_4H_3OCH{=}CH{-}CO{-}C({=}CHC_4H_3O){-}CH_2{-}CO_2H$ ist in dem gelben, pulverigen Körper enthalten, welcher bei Darstellung der δ-Furfuralllävulinsäure als Nebenproduct entsteht. Die reine Säure schmilzt bei 148°. Sie krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in gelben bis gelbgrünen Krystallen, aus siedendem Wasser, worin sie ungemein schwer löslich ist, in feinen, gelben Nadeln. In Aether, kaltem Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich, leichter in Methyl- und Aethylalkohol und leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen haben einen gelbgrünen Farbenton. Die Säure reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Selbst in Spuren bringt sie in concentrirter Schwefelsäure eine kornblumenblaue Färbung hervor. Bei der Oxydation der Difurfuralllävulinsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure und Ameisensäure, jedoch keine Essigsäure. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{15}H_{11}O_5)_2 + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelben Nadeln und löst sich nach der Abscheidung in heifsem Wasser ziemlich schwer. Mit Bleiacetat entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag des *Blei-*

salzes $Pb(C_{15}H_{11}O_5)_2$, mit Kupfernitrat ein schön grünes, aus heifsem Wasser krystallisirendes *Kupfersalz*, mit Silbernitrat ein gelbes, amorphes, nicht lichtempfindliches *Silbersalz* $AgC_{15}H_{11}O_5$. Das *Cadmiumsalz* $Cd(C_{15}H_{11}O_5)_2 + 3H_2O$, aus Cadmiumcarbonat und Säure dargestellt, bildet feine, gelbe Nadeln. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Wasser entsteht *βδ-Difurfuryllävulinsäure* $C_{15}H_{16}O_5$, welche aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt und bei 71 bis 72° schmilzt. Auch die δ-Furfurallävulinsäure wurde mit Natriumamalgam reducirt. Die *δ-Furfuryllävulinsäure* $C_{10}H_{12}O_4$ krystallisirt aus heifsem Wasser in durchsichtigen, bei 98° schmelzenden Nadeln. Die drei Furfuryllävulinsäuren verbinden sich mit Phenylhydrazin zu gut krystallisirenden Verbindungen. *O. H.*

Thiophengruppe.

C. Liebermann. Ueber Krystallthiophen [1]). — Wie in seinem übrigen Verhalten gleicht das Thiophen dem Benzol auch darin, dafs es das letztere in Verbindungen, die mit Krystallbenzol krystallisiren, zu ersetzen vermag. Es wurde dies geprüft bei Triphenylmethan, Dibrom-β-dinaphtyloxyd und α-Truxillsäurechlorid, welche beim Krystallisiren aus Thiophen mit 1 Mol. Krystallthiophen erscheinen, das beim Liegen an der Luft unter Blindwerden der glänzenden Krystalle bald entweicht. Pikrinsäure hingegen krystallisirt thiophenfrei. *Schr.*

Julius Marcusson. Ueber Spaltungen in der Thiophenreihe [2]). — Um die Indoxazenreaction auch auf die Thiophenreihe zu übertragen, wurde versucht, Thiophenketone darzustellen, die in o-Stellung zur Carbonylgruppe Br oder NO_2 enthalten; dies konnte jedoch nicht erzielt werden. Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylthiënylketon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein *Phenyldibromthiënylketon*, $C_4HS_{[1,2]}Br_{2[4]}COC_6H_5$, Schmelzp. 80°; es enthält keines der Bromatome in o-Stellung zur Benzoylgruppe, da beim Kochen seines Oxims, Schmelzp. 176°, mit Natronlauge Indoxazencondensation nicht stattfindet. Ein drittes in den Thiophenkern eintretendes Bromatom aber mufste die o-Stellung einnehmen. Es zeigte sich indessen, dafs bei längerer Einwirkung von Brom auf das Dibromproduct schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abspaltung der Benzoylgruppe Tetrabromthiophen entsteht. Ebenso vergeblich

[1]) Ber. 26, 853—854. — [2]) Daselbst, S. 2457—2465.

war der Versuch zur Einführung einer Nitrogruppe in das Phenyldibromthiënylketon, als einzige faſsbare Producte wurden beim Nitriren Benzoësäure und m-Nitrobenzoësäure erhalten. 1-4-Benzoyläthylthiophen giebt beim Schütteln mit Bromwasser *Benzoyläthylbromthiophen*, $C_4HS_{[1]}C_2H_{5[2]}Br_{[4]}COC_6H_5$, dessen Oxim ebenfalls keine Indoxazenreaction ergab. Durch Ueberschuſs von Brom aber wurden schon in der Kälte *beide* Seitengruppen abgespalten unter Bildung von Tetrabromthiophen. Diese Versuche beweisen, daſs Brom nicht in die Orthostellung zur Carbonylgruppe einzutreten vermag und stehen in Uebereinstimmung mit einer älteren Erfahrung von Gattermann und Römer, daſs beim Acetyliren von 1-4-Dihalogenthiophenen Halogen abgespalten wird unter Bildung von 1-4-Acetylhalogenthiophenen. Auch die α-Thiophensäure vermag nur zwei Bromatome aufzunehmen; die Dibromthiophensäure giebt beim weiteren Bromiren Tetrabromthiophen. Beim Nitriren von 1-4-Benzoyläthylthiophen schlieſslich entsteht ein *Benzoyläthylnitrothiophen*, $C_4HS_{[1]}C_2H_{5[2]}NO_{2[4]}COC_6H_5$, Schmelzp. 117°, dessen Oxim sich auch nicht zur Indoxazenbildung eignet. *Schr.*

L. Gattermann und A. E. Lockhart. Ueber Thionaphten [1]). — Zu der Synthese eines halb der Benzol-, halb der Thiophenreihe angehörigen Naphtalins wurden die Verfasser angeregt durch die von Komppa [2]) ausgeführte Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Cumarons. o-Amidochlorstyrol, $C_6H_4<^{CH:CHCl}_{NH_2}$, wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung in eine wässerige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwickelung in ein dunkeles, schwer zu reinigendes Oel über, welches wahrscheinlich die Verbindung $C_2H_5O.CS.S.C_6H_4.CH:CHCl$ darstellt. Kocht man dieses mehrere Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so findet zunächst Verseifung zu dem Thiophenol, $C_6H_4<^{CH:CHCl}_{SH}$, statt, dieses verliert weiterhin 1 Mol. HCl, wobei sich das *Thionaphten*,

```
        CH
  HC ⁄    \ C ——— CH
    |      |       ||
  HC \    / C     CH ,
        CH     \ S /
```

[1]) Ber. 26, 2808—2809. — [2]) JB. f. 1893, S. 1337 ff.

bildet. Zur Reinigung wurde das nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdämpfen übergehende Oel in die schwer lösliche Doppelverbindung mit Pikrinsäure, $C_8H_6S + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, übergeführt, welche aus Alkohol in prächtigen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 149° erhalten werden kann. Nach Versetzen der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak wird das Thionaphten mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die übergehenden Oeltropfen erstarren zu farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, welche bei 30 bis 31° schmelzen. Der Geruch des Thionaphtens gleicht täuschend dem des Naphtalins, erinnert jedoch etwas an Naphtylamin. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung und mit Bromwasser ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. *Hr.*

A. Toehl und O. Eberhard. Bildung von Dithiënylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid [1]). — Sie erhielten durch Behandeln von Thiophen mit Sulfurylchlorid unter Zusatz von Aluminiumchlorid neben Chlorthiophen Di- und Trichlordithiënyl, deren Trennung durch fractionirte Destillation im Dampfstrom und Krystallisation aus Methylalkohol gelingt. Das *Trichlordithiënyl*, $C_8H_3Cl_3S_2$, krystallisirt aus Methylalkohol oder Eisessig in langen, dünnen, gelblich gefärbten, aus Alkohol oder Aether in kürzeren, derben Nadeln, welche bei 103° schmelzen und sich leicht in Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzolkohlenwasserstoffen, Aceton und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol, Aether und Petroläther, schwer in Methylalkohol und Essigsäure lösen. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird es in das lange, schwach gelblich gefärbte, bei 214 bis 215° schmelzende, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Toluol, Cumol leichter lösliche Nadeln bildende *Trichlortribromthiënyl*, $C_8Cl_3Br_3S_2$, übergeführt. Das *Dichlordithiënyl*, $C_8H_4Cl_2S_2$, krystallisirt aus Methylalkohol oder Eisessig in grofsen, schwach gelblich gefärbten, dünnen, bei 109 bis 110° schmelzenden Blättern, welche dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie das Trichlordithiënyl. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung verwandelt es sich in das *Dichlortetrabromthiënyl*, $C_8Cl_2Br_4S_2$, welches aus Benzol oder Toluol krystallisirt, kurze, stark glänzende, etwas röthlich gefärbte, bei 221 bis 222° schmelzende, in Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Nadeln darstellt. — Schliefslich berichteten Dieselben [2]) noch über die *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen.*

---

[1]) Ber. 26, 2945. — [2]) Daselbst, S. 2947.

Sie erhielten beim Schütteln von Monochlorthiophen mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure neben *Chlorthiophensulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $(C_4H_2ClS_2 . SO_3)_2Ba . 2H_2O$, in festen, aus kleinen Nadeln bestehenden Drusen krystallisirt, *Monochlordithiënyl*, $C_8H_5ClS_2$, das beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung in das aus Benzol oder Toluol in langen, weifsen Nadeln krystallisirende, in Alkohol, Aether und Petroläther fast unlösliche, bei 238 bis 240° schmelzende *Monochlorpentabromdithiënyl*, $C_8ClBr_5S_2$, übergeht. *Wt.*

Pyrrolgruppe.

Giacomo Ciamician und C. U. Zanetti. Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole [1]). — Die von Bamberger aufgestellte Pyrrolformel mit pentavalentem Stickstoffatom [2]), welcher die schwache Basicität des Pyrrols zur Stütze dient, veranlafste die Verfasser zu näheren Studien über die Basicität des Pyrrols und seiner Derivate. Die Pyrrole werden durch Mineralsäuren leicht verharzt, wahrscheinlich eine Folge von Polymerisationsvorgängen, wie die Untersuchungen von Dennstedt darthun. Es hat sich nun gezeigt, dafs acetylirte Pyrrole widerstandsfähiger gegen diese Einwirkung der Säuren sind. Magnanini [3]) fand, dafs α-α_1-Dimethyl-β-acetylpyrrol ein schwer lösliches, normales Chlorhydrat liefert, und Verfasser haben eine Reihe weiterer Acetylpyrrole untersucht und Goldchloriddoppelsalze von α-α_1-Dimethyl-β-β_1-diacetylpyrrol, α-β_1-Dimethyl-β-α_1-diacetylpyrrol, α-β_1-Dimethyl-α-acetylpyrrol, Homoacetylpyrrol darstellen können [4]). Die nicht alkylirten Acetylpyrrole sind schwächere Basen, deren Salze für die Analyse zu leicht zersetzlich sind. Uebrigens lösen sich auch Pyrrol und alkylirte Pyrrole wie α-Methyl-, α-α_1-Dimethylpyrrol bei starker Kühlung scheinbar unverändert in 10 Proc. Salzsäure. n-Aethylpyrrol braucht stärkere Säure. Diese Lösungen geben Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Ferro- und Ferricyankalium, Quecksilber-, Cadmium- und Wismuthjodkalium, Jodjodkalium. Besonders beständig sind die Ferrocyanwasserstoffsalze; dasjenige des Pyrrols hat die Formel $(C_4H_5N)_4H_4Fe(CN)_6$; es gelang jedoch nicht, das Pyrrol daraus wieder zu gewinnen. Zu diesen

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 518—527. — [2]) Ann. Chem. 273, 373. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1681. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1682 u. 1683.

salzartigen Pyrrolabkömmlingen kommen noch einige früher von anderen Forschern beschriebene, wie die Chloroplatinate des α-α_1-Dimethylpyrroldicarbonsäureesters, des n-Aethylen-α-α_1-tetramethyldipyrrols und der Azopyrrole. Die Salzbildung ist demnach eine allgemeine Eigenschaft der Pyrrole und tritt besonders dann leicht ein, wenn das Molekül durch Einführung geeigneter Radicale stabilisirt ist. Immerhin ist die Isolirbarkeit dieser Salze bedingt durch ihre Schwerlöslichkeit. Um ein Bild für die relative Stärke der Pyrrolbasen in wässeriger Lösung zu erhalten, wurde ihr kryoskopisches Verhalten untersucht. Diese mit Pyrrol, α-α_1-Dimethylpyrrol, α-α_1-Dimethyl-β-β_1-diacetylpyrrol ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dafs die Pyrrolsalze in Lösung zum grofsen Theil hydrolytisch dissociirt sind, dafs sie also sehr schwache Basen sind. Jedenfalls ist das Pyrrol nicht schwächer basisch als Diphenylamin, dessen Salze durch Wasser vollkommen zersetzt werden. Im letzteren Falle ist die Abschwächung der Basicität dem Einflufs der negativen Phenylgruppen zuzuschreiben. Die *Tetrol*gruppe C_4H_4 im Pyrrol hat also auch Phenylcharakter, was sich in der Leichtigkeit, mit der ihre H-Atome durch negative Gruppen ersetzt werden, kundgiebt; von dem Einflufs dieser Gruppe wird also die Abschwächung der Basicität der NH-Gruppe im Pyrrol herrühren. Im Verlaufe der weiteren theoretischen Auseinandersetzungen wird eine genügende Erklärung für die Analogien zwischen Benzol und Pyrrol darin gefunden, dafs bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel bei beiden Körpern nach Abzug der Gruppe C_4H_4 zweiwerthige Complexe, $\diagdown$CH=CH$\diagup$ und $\diagdown$NH$\diagup$, überbleiben, welche beide noch mit zwei „latenten" Valenzen begabt sind:

```
  //CH—CH\\            //CH—CH\\
CH         CH        CH         CH
 ·············         ·············
  \CH═CH/                \NH/
   Benzol                Pyrrol
```

Schr.

Eugen Bamberger. Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms [1]. — Verfasser tritt der Ansicht Ciamician's und Zanetti's entgegen, dafs durch die schwache Basicität des Pyrrols seine Hypothese der Fünfwerthigkeit des Pyrrolstickstoffs hinfällig würde. *Bru.*

Gaetano Magnanini. Einwirkung von Acetylaceton auf Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat [2]. — Verfasser

[1]) Ber. 26, 1946—1947. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 270—275.

hat im verflossenen Jahre in Gemeinschaft mit M. Scheidt für die Dehydrodiacetyllävulinsäure, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure entsteht, die Formel einer α-α_1-Dimethyl-β-acetyl-β_1-furfurancarbonsäure aufgestellt. Die Säure ist eine Monoketoncarbonsäure und liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Abspaltung von Kohlendioxyd ein Pyrrolderivat, welches als α-α_1-Dimethyl-β-acetylpyrrol angesprochen wurde. Um letztere Formel zu beweisen, wurde dieses Pyrrolderivat auf anderem Wege synthetisch dargestellt. Natriumacetylaceton in alkoholischer Lösung giebt mit Bromaceton unter Bromnatriumabscheidung α-β-Triacetyläthan, ein schweres, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Wird dieses mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zwei bis drei Stunden auf 180° erhitzt, so konnte der harzigen Reactionsmasse mit Wasser ein gegen 94° schmelzender Körper $C_8H_{11}NO$ entzogen werden, der identisch ist mit dem aus Dehydrodiacetyllävulinsäure gewonnenen Pyrrolderivat; seine Bildung auf diesem Wege giebt folgendes Schema wieder:

$$\begin{array}{l} CH_3CO.CHNa \\ \quad | \\ CH_3CO \end{array} + \begin{array}{l} BrCH_2 \\ | \\ COCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3CO.CH{-}CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ CH_3CO \;\; COCH_3 \end{array}$$

$$\xrightarrow{NH_3} \begin{array}{c} CH_3CO.C{=\!=\!=}CH \\ CH_3.C \qquad C.CH_3 \\ \diagdown NH \diagup \end{array}$$

Das *Dimethylacetylpyrrol* wurde mittelst seines in Salzsäure schwer löslichen Chlorhydrats gereinigt. Auffallend für einen Pyrrolkörper ist die leicht eintretende Salzbildung. Zur weiteren Charakterisirung wurde noch das Cinnamyldimethylpyrrol, $C_4H(CH_3)_2(COCH:CHC_6H_5)NH$, Schmelzp. 208°, durch Erhitzen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge dargestellt, welches durch krystallographische Vergleichung mit dem aus Dehydrodiacetyllävulinsäure gewonnenen Körper identificirt wurde. *Schr.*

C. U. Zanetti. Ueber einige Abkömmlinge des Acetylacetons [1]. — Aehnlich wie ein Gemisch von Isonitrosoacetessigester und Acetessigester durch Reduction mit Zinkstaub α-β_1-Dimethyl-α_1-β-pyrroldicarbonsäureester liefert [2], erhält man aus Acetylaceton und Isonitrosoacetylaceton *α-β_1-Dimethyl-α_1-β-diacetylpyrrol.* Es ist nicht nöthig, die Isonitrosoverbindung zu isoliren. Es werden 2 Mol. Acetylaceton in Essigsäurelösung

[1] Gazz. chim. ital. 23, II, 299—312. — [2] Ann. Chem. 236, 318.

unter Abkühlung mit 1 Mol. Nitrit versetzt und Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Das durch Neutralisiren mit Soda gefällte Reactionsproduct wird aus essigätherischer Lösung mit Petroläther gefällt und bildet dann Nadeln vom Schmelzp. 136°. Die Bildung des α-β_1-Dimethyl-α_1-β-diacetylpyrrol entspricht folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad | \\ CH_3CO.C{=}NOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.COCH_3 \\ | \\ COCH_3 \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{l} CH_3.C \text{———} C.COCH_3 \\ \qquad \| \qquad\quad \| \\ CH_3CO.C \qquad C.CH_3 \\ \qquad\quad \diagdown NH \diagup \end{array} + 3H_2O.$$

Es hat schwach basische Eigenschaften; seine Salze werden meist durch Wasser zersetzt. Leicht läſst sich das schwer lösliche Golddoppelsalz $C_{10}H_{13}O_2N.HCl.AuCl_3$ gewinnen. Mit Benzaldehyd condensirt es sich beim Kochen in Gegenwart von Alkali zu α-β_1-*Dimethyldicinnamylpyrrol*, $C_4(CH_3)_2(COCH:CHC_6H_5)_2NH$, Schmelzp. 215 bis 216°. Zur Reindarstellung des Isonitrosoacetylacetons versetzt man die möglichst concentrirte alkalische Lösung des Acetylacetons mit der berechneten Menge Nitrat und darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Das Isonitrosoacetylaceton schmilzt bei 75°, hat antipyretische und in gröſseren Gaben daher toxische Eigenschaften. Durch Reduction mit Zinkstaub liefert es einen Körper vom Schmelzp. 101 bis 102°, wahrscheinlich Dimethyldiacetylpyrazin. Versetzt man Acetylacetonnatrium in Aether allmählich mit 2 Mol. Jod in ätherischer Lösung, so entsteht Jodnatrium und *Tetraacetyläthan*:

$$(CH_3CO)_2CHNa + 2J = (CH_3CO)_2CH.CH(COCH_3)_2 + 2JNa,$$

welches aus Essigsäure in schönen Krystallen vom Schmelzp. 187° erscheint; es ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren gefällt. Das Tetraacetyläthan liefert als γ-Diketon durch Kochen mit concentrirter Salzsäure β-β_1-*Diacetyl*-α-α_1-*dimethylfurfuran*, $C_4(COCH_3)_2(CH_3)_2O$, Schmelzp. 62,5°, durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in Eisessiglösung β-β_1-*Diacetyl*-α-α_1-*dimethylpyrrol*, Schmelzp. 180 bis 181°:

$$\begin{array}{l} CH_3CO.CH\text{—}CH.COCH_3 \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \quad CH_3CO \quad COCH_3 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_3CO.C \text{———} CCOCH_3 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \quad CH_3.C \qquad C.CH_3 \\ \qquad\quad \diagdown NH \diagup \end{array}$$

welches isomer ist mit dem oben beschriebenen Dimethyldiacetylpyrrol. Es hat basische Eigenschaften. Die Lösung in concentrirter Salzsäure hinterläſst beim Verdunsten ein Chlorhydrat und

liefert ein Chloraurat. Die Lösungen in verdünnter Säure geben mit den üblichen Alkaloidreagentien Niederschläge. Auch läfst sich ein Bromhydrat gewinnen. Diese Leichtigkeit der Salzbildung lud zum Vergleich mit anderen Acetylpyrrolen ein. Das α-β_1-Dimethylacetylpyrrol löst sich leicht in concentrirter und verdünnter Salzsäure und liefert ein beständiges Chloroaurat; α-Acetylpyrrol löst sich in concentrirter, aber nur schwierig in verdünnter Salzsäure, das Chloroaurat ist unbeständig; Diacetylpyrrol ist unlöslich in verdünnter und nur schwierig in concentrirter Salzsäure und bildet ein sehr leicht zersetzliches Chloroaurat. Es scheint, dafs Alkylradicale die Basicität der Pyrrole erhöhen, Acetylradicale sie nicht verändern, jedoch widerstandsfähiger gegen die verharzende Einwirkung der Säuren machen. Mit Hydrazin condensirt sich das Acetylaceton zu dem schon auf anderem Wege gewonnenen 3-5-Dimethylpyrazol, Schmelzp. 106 bis 107°. Durch Condensation des Acetylacetons mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung entsteht ein nicht einheitliches Product, das sich durch Behandlung mit Phenylhydrazin in zwei durch ihre Löslichkeit in Wasser trennbare Producte zerlegen läfst. *Schr.*

Pyrazolgruppe [1]).

E. Buchner [2]) hat seine in den Berichten der letzten Jahre an verschiedenen Stellen zerstreuten Mittheilungen über die Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen zusammengefafst in einer gröfseren Arbeit *„Ueber das Pyrazol"*. Die durch Addition von Diazoessigester an ungesättigte Carbonsäureester entstehenden Verbindungen sind von ihm als Carbonsäureester von Pyrazol- oder Pyrazolinbasen erkannt worden, deren Bildung in folgender Weise verläuft:

$C_2(COOCH_3)_2$	+	$N_2CHCOOCH_3$	=	$C_3N_2H(COOCH_3)_3$
Acetylendicarbonsäureester		Diazoessigester		Pyrazoltricarbonsäureester
$C_2H_2(COOCH_3)_2$	+	$N_2CHCOOCH_3$	=	$C_3N_2H_3(COOCH_3)_3$
Fumarsäureester		Diazoessigester		Pyrazolintricarbonsäureester

---

[1]) Bemerkung. Der nachfolgenden Besprechung der hierher gehörigen Arbeiten ist folgende Eintheilung zu Grunde gelegt:
1. Sauerstofffreie Pyrazolbasen und deren Abkömmlinge:
   a) am Stickstoff nicht alkylirte; b) am Stickstoff alkylirte.
2. Sauerstoffhaltige Pyrazolbasen und deren Abkömmlinge:
   a) am Stickstoff nicht alkylirte; b) am Stickstoff alkylirte.

[2]) Ann. Chem. 273, 214.

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine. Von Säuren mit Acetylenbindung wurden untersucht: Acetylendicarbonsäure, Phenylpropiolsäure; von Säuren mit Aethylenbindung: Acrylsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimmtsäure, Benzalacetessigsäure. Auch halogensubstituirte Säureester lieferten unter Austritt von Halogenwasserstoff analoge Condensationsproducte. Die entstehenden Pyrazol- und Pyrazolinabkömmlinge sind total von einander verschieden. Erstere sind aufserordentlich beständig, sie besitzen ausgeprägt aromatischen Charakter; letztere sind ihrem Verhalten nach ungesättigte aliphatische Verbindungen, die beim Erhitzen für sich oder durch die verschiedensten Reagentien aufserordentlich leicht völlig aufgespalten worden. So spalten schon verdünnte Mineralsäuren den Stickstoff als Hydrazin heraus. Durch Oxydation, am besten mit Brom in Chloroformlösung, werden sie glatt in die entsprechenden Pyrazolabkömmlinge verwandelt, während die umgekehrte Reaction nicht ausführbar ist; weitere Reduction (Natriumamalgam) führt zu Pyrazolidinabkömmlingen. Um diese Verschiedenheit im Verhalten von Pyrazol- und Pyrazolinderivaten zum Ausdruck zu bringen, schlägt Buchner für erstere eine der von Baeyer'schen Benzolformel nachgebildete „centrische" Formel vor, während er in letzteren nur periphere Bindungen, darunter eine doppelte, annimmt:

```
      NH                 NH
   N /\ CH            N /\ CH2
     \/
     /\
  CH----CH           CH-----CH2
   Pyrazol            Pyrazolin
```

Die Constitution der Verbindungen wird durch ihren Abbau bis zum freien Pyrazol, der Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das von Balbiano auf anderem Wege früher erhalten wurde, erwiesen. — Der experimentelle Theil der Arbeit ist von E. Buchner in Gemeinschaft mit M. Fritsch, A. Papendieck und H. Witter ausgeführt worden. *Dd.*

E. Buchner und M. Fritsch[1]). Der *Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäureester* entsteht durch Condensation von Diazoessigester mit Acetylendicarbonsäureester[2]) oder Monobrommaleïnsäureester. Der Methylester, asymmetrische Krystalle, schmilzt bei 118°. Durch rauchende Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur wird er nur verseift. Die *Tricarbonsäure* krystallisirt mit 2 Mol. H_2O, die bei 120° entweichen. Schmelzp. 233°. Bei

[1]) Ann. Chem. **273**, 252. — [2]) Ber. **22**, 842.

raschem Erhitzen verliert sie zunächst 2 Mol. Kohlensäure, es geht, neben Pyrazol, die *Pyrazol-4-monocarbonsäure* über. Harte Prismen, krystallwasserfrei, Schmelzp. 275° unter Kohlensäureabgabe und Bildung von *Pyrazol*. — Die Base wird am besten durch langsames Erhitzen der Pyrazoltricarbonsäure dargestellt mit einer Ausbeute von über 90 Proc. der Theorie, während nach der Balbiano'schen[1]) Methode nur Spuren von Pyrazol erhalten werden. Lange, farblose, phenolähnliche Nadeln (aus Ligroin), Schmelzp. 70°, Siedep. 185°. Pyrazol[2]) ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze über Schwefelsäure im Vacuum dissociiren. *Hydrochlorat*, $C_3H_4N_2HCl$, farblose, hygroskopische Nadeln, Schmelzp. gegen 94°. *Nitrat*, in ätherischer Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure dargestellt, Schmelzp. 148°. *Sulfat*, aus Alkohol krystallisirt, Schmelzp. 134°. *Oxalat*, in ätherischer Lösung dargestellt, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmelzpunkt unter Zersetzung 192°. *Aurat*, eigelber Nisderschlag aus stark salzsaurer Lösung. — Charakteristischer als diese Salze ist die *Quecksilberverbindung*, $C_3H_3N_2HgCl$, die beim Fällen wässeriger Pyrazollösungen mit Quecksilberchloridlösung selbst bei sehr starker Verdünnung ausfällt. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. Der Imidwasserstoff im Pyrazol ist durch Metalle ersetzbar. *Pyrazolnatrium*, aus Natriumäthylat und einer concentrirten alkoholischen Pyrazollösung dargestellt, bildet einen farblosen schleimigen Niederschlag. *Pyrazolsilber*, sehr beständig und schwer löslich, wurde schon früher beschrieben. — *Monobrompyrazol*, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 96 bis 97°, wird als *bromwasserstoffsaures Salz*, Schmelzp. 222°, erhalten beim Eintragen von 2 At. Brom in eine wässerige Pyrazollösung. Das *Nitrat*, $C_3H_3N_2BrHNO_3$, krystallisirt aus kochendem Wasser, Schmelzp. 184 bis 185°, unter Zersetzung. Das *Silbersalz*, $C_3H_2N_2BrAg$, ist ein lichtbeständiger, weifser Niederschlag. — *Monojodpyrazol* bildet, in ätherischer Lösung dargestellt und aus Ligroin krystallisirt, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 108,5°. — Salpeterschwefelsäure verwandelt Pyrazol bei Wasserbadtemperatur in das *Nitropyrazol*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 162°, Reductionsversuche mit dem Nitropyrazol führten nicht zum Ziel. — Mit Jodmethyl reagirt Pyrazol beim Erhitzen im Rohr unter Bildung des *1-Methylpyrazoljodmethylats*, farblose Prismen (aus Alkohol), Schmelzp. 190°. Das *Platinat*, $(C_4H_6N_2HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Prismen vom Schmelzp. 196 bis 198°. — Das *1-Methylpyrazol*, am

[1]) Ber. 23, 1105. — [2]) Ber. 22, 846, 2165.

zweckmäfsigsten aus Pyrazolsilber und Jodmethyl durch Erhitzen der ätherischen Lösung dargestellt, ist ein nicht krystallisirendes Oel von starkem Pyridingeruch. *Dd.*

Ed. Buchner und A. Papendieck[1]) erhielten den *Pyrazol-3,5-dicarbonsäureester* durch Erhitzen von 1 Mol. Dibrompropionsäureester mit 3 Mol. Diazoessigester in einer Ausbeute von 44 Proc. der Theorie. Glänzende Blättchen (aus Aether) vom Schmelzp. 151,5°. Die freie *Säure* krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, Schmelzp. 287 bis 290°, unter Kohlensäureabgabe und Bildung von Pyrazol, und liefert mehrere charakteristische Salze. — Die entsprechende Pyrazolinverbindung, die *Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure*, entsteht in Form ihres Methylesters durch Condensation von Diazoessigester mit Acrylsäuremethylester in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. der Theorie. Der Ester krystallisirt aus heifsem Wasser oder Ligroin, Schmelzp. 94°. Beim Kochen mit verdünnter Säure spaltet er Hydrazin ab, beim Erhitzen zerfällt er quantitativ in Stickstoff und Trimethylendicarbonsäureester resp. Glutaconsäureester. Durch vorsichtige Verseifung mit methylalkoholischem Kali liefert er die entsprechende *Dicarbonsäure*, farblose Prismen vom Schmelzp. 242°. Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure führt unter Kohlensäureabgabe zu einer *Monocarbonsäure* vom Schmelzp. 208 bis 210°, daneben wird Pyrazol-3,5-dicarbonsäure gebildet, zu deren Darstellung sich indefs besser die Oxydation des Esters mit Brom (2 At.) in Chloroformlösung eignet. — Die Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure entsteht, in Form ihres Aethylesters, auch durch Condensation von Diazoessigester mit β-Jodpropionsäureester, indefs nur in sehr geringer Ausbeute. — Den *Pyrazolin-3,4,5-dicarbonsäureester* erhielten Ed. Buchner und Witter[2]) durch Einwirkung von Diazoessigester auf Fumar- oder Maleïnsäureester. Die Reaction erfolgt leicht und mit guter Ausbeute durch kurzes Erhitzen einer Ligroïnlösung der Componenten auf dem Wasserbade. Der Methylester schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 61°, und ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet er Hydrazin ab, durch Permanganat wird er momentan angegriffen, für sich erhitzt, zerfällt er quantitativ in Stickstoff und *fumaroïden Trimethylendicarbonsäureester.* Durch Natronlauge oder alkoholisches Ammoniak oder Barytwasser wird er verseift. Zur Darstellung der freien *Säure* eignet sich am besten die Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die

---

[1]) Ann. Chem. 273, 232—238 u. 246—251. — [2]) Daselbst, S. 239.



durch Eindunsten der wässerigen Lösung im Vacuumexsiccator erhaltene Säure schmilzt unter vorheriger Dunkelfärbung bei 220° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure findet Kohlensäureabspaltung statt. — Wird bei obiger Condensation der Diazoessigester ersetzt durch Diazoacetamid, so resultirt das *Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid*, farblose Krystalle vom Schmelzp. 108° (unscharf). Zwei *Mono-Phenylpyrazole* wurden von E. Buchner und Fritsch[1]) und von E. Buchner und H. Dessauer[2]) vermittelst der Buchner'schen Methode dargestellt. — Diazoessigester vereinigt sich mit Phenylpropiolsäureester oder α-Bromzimmtsäureester bei andauerndem Erhitzen auf 80 bis 90° zu einem Pyrazol- resp. Pyrazolincarbonsäureester, die ohne weitere Reinigung in die *3-Phenylpyrazoldicarbonsäure* (Schmelzp. 243°) verwandelt wurden. Letztere liefert, auf 250 bis 270° erhitzt, unter Kohlensäureabspaltung die entsprechende Base, das *3-Phenylpyrazol*, als eine leicht erstarrende, bei 78° schmelzende Verbindung. Sie giebt ein charakteristisches Platinat und eine *Benzoylverbindung* vom Schmelzp. 57 bis 59°. — In ganz analoger Weise vereinigt sich Diazoessigester mit Zimmtsäureester zu einem Pyrazolinderivat, dem 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester. *Diäthylester*, Schmelzp. 79°, *Dimethylester* 105°. Die daraus durch Verseifung erhaltene *Säure* schmilzt bei 178° unter Zersetzung, sie verliert beim Kochen mit starker Salzsäure 2 Mol. Kohlensäure und liefert das Chlorhydrat des 4-Phenylpyrazolins. Oxydation des Esters mit Brom oder Ferricyankalium und nachfolgende Verseifung der Säure führt zur *4-Phenyl-3,5-dicarbonsäure*, Schmelzp. 243°. Aus der Säure erhält man, am besten durch Erhitzen des Silbersalzes nach W. Königs im Kohlensäurestrom, das 4-Phenylpyrazol, farblose, flimmernde Blättchen vom Schmelzp. 228°, das auch direct aus dem 4-Phenylpyrazolin durch Oxydation mit 2 At. Brom resultirt[3]).

Das *3,5-Diphenylpyrazol* wurde gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung über die Diphenylpyrazole (s. unten) von L. Knorr

[1]) Ber. 26, 256. — [2]) Daselbst, S. 258. — [3]) *Bemerkung des Referenten:* Die Stellung der Phenylgruppe in beiden oben beschriebenen Phenylpyrazolen kann aus der Synthese nicht mit Sicherheit geschlossen werden, da der Verlauf derselben nicht eindeutig ist. E. Buchner hat, auf gewisse Gründe gestützt, die sich später nicht als stichhaltig erwiesen, die Base vom Schmelzp. 78° als 4-Phenylpyrazol, die vom Schmelzp. 228° als 5-Phenylpyrazol angesprochen. Eine spätere Untersuchung von Knorr hat zweifellos gemacht, dafs, gerade umgekehrt, die Base vom Schmelzp. 78° das 3- resp. 5-Phenylpyrazol, die vom Schmelzp. 228° das 4-Phenylpyrazol ist. Dementsprechend sind sie oben im Text bezeichnet.

und P. Duden[1]) dargestellt. Die Base wird durch Erhitzen von Dibenzoylmethan mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten, Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 200° unscharf, Siedep. 347° bei 155 mm Druck (corr.). *Dd.*

L. Balbiano und G. Marchetti[2]) untersuchten die Einwirkung von Benzoylchlorid auf verschiedene Pyrazolbasen bei hohen Temperaturen. Das 3,5-Dimethylpyrazol, das, nach Schotten-Baumann benzoylirt, ein sehr unbeständiges, wohl am Stickstoff benzoylirtes Reactionsproduct liefert, wird beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid in ätherischer Lösung auf 250 bis 260° in eine Dibenzoylverbindung verwandelt, die sehr wahrscheinlich als *1,4-Dibenzoyl-3,5-Dimethylpyrazol* aufzufassen ist. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 124 bis 125°. Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird die am Stickstoff nur locker gebundene Benzoylgruppe abgespalten und es resultirt das *4-Benzoyl-3,5-dimethylpyrazol*, das mit 2 Mol. H_2O krystallisirt. Lange Nadeln, Schmelzp. 59 bis 60°. Dasselbe bildet ein Silbersalz, $C_3(CH_3)_2C_7H_5ON_2Ag$, vermag aber auffallender Weise weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin[3]) zu reagiren. In gleicher Weise liefert das 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol mit Benzoylchlorid im Rohr eingeschlossen in guter Ausbeute das *4-Benzoyl-1-phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 173°, das ebenfalls nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagirt. *Dd.*

Ueber die „*Pyrazolinreaction*", welche zur Bestimmung von sauerstofffreien Pyrazolbasen vorzügliche Dienste leistet, hat L. Knorr[4]) eine kurze Notiz veröffentlicht. Die Pyrazolinbasen, welche am Stickstoff phenylirt sind, geben in verdünntester Lösung mit Schwefelsäure und einem Tropfen Nitrit- oder Bichromatlösung eine intensiv rothe bis violette Färbung. Die entsprechenden Pyrazolbasen müssen vorher mit Natrium und Alkohol zu Pyrazolinen reducirt werden. Bei Pyrazolinen, welche am Stickstoff nicht phenylirt sind, versagt die Reaction völlig, ebenso bei den meisten sauerstoffhaltigen Pyrazolbasen, so dem technischen Pyrazolon, Antipyrin u. a. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon aus Crotonsäure dagegen und das aus dem technischen Pyrazolon durch Methylirung unter bestimmten Bedingungen entstehende Phenyltrimethylpyrazolon geben sie in ausgezeichneter Weise. Die fraglichen Farbstoffe scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen. So besitzt die

---

[1]) Ber. 26, 109. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 398. — [3]) Vgl. auch Ber. 26, 2772. — [4]) Ber. 26, 100.

aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolin durch Einwirkung von Oxydationsmitteln resultirende Farbbase sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}H_4$. Sie krystallisirt aus Eisessig in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 275 bis 278°, die sich in concentrirten Säuren mit fuchsinrother Farbe auflösen. Die Salze dissociiren auf Wasserzusatz leicht. — Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf 1-Phenylpyrazol ist von Severini[1]) im Anschlufs an Balbiano's Arbeiten über Pyrazolbasen untersucht worden. Phenylpyrazol wird durch Hypochlorit leicht in ein *Monochlorphenylpyrazol* verwandelt, in welchem das Chloratom sehr wahrscheinlich an Stelle 4 steht. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 75 bis 75,5°, sublimirt leicht. — Zur Darstellung der an Stelle 4 alkylirten Pyrazolbasen, welche im Allgemeinen nur schwer zugänglich sind, haben L. Balbiano und G. Marchetti[2]) mit Erfolg die Hofmann'sche Methode zur Synthese homologer Aniline benutzt. Das 1-Phenylpyrazol wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° zunächst in das zugehörige Jodmethylat übergeführt (Schmelzp. 178 bis 179°) und dies dann für sich im Einschlufsrohr fünf bis sechs Stunden lang auf 240° und schliefslich auf 300° erhitzt. Das Methyl wandert dabei vom Stickstoff an das Kohlenstoffatom 4, und das entstandene *1-Phenyl-4-methylpyrazol* kann aus der dunkelgefärbten Reactionsmasse mit Alkali abgeschieden werden. Die Base siedet bei 264 bis 266°, erstarrt bei — 15° noch nicht und liefert ein charakteristisches *Platinat*, das mit 2 Mol. H_2O in gelbrothen Nädelchen vom Schmelzp. 159 bis 160° krystallisirt. Die Stellung der Methylgruppe wurde durch Oxydation zu der bekannten[3]) 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzp. 219 bis 220° erwiesen. Das *Jodmethylat* der reinen Base schmilzt bei 160°. *Dd.*

Im Anschlufs an frühere Untersuchungen über die Platinsalze von Pyrazolbasen hat Balbiano[4]) das Platinat einer Pyrazolbase, in welcher alle 4 At. Wasserstoff durch Alkylgruppen substituirt sind, auf sein Verhalten beim Erhitzen untersucht. Die Base, das *1-Phenyl-äthyl-dimethyl-pyrazol*, wurde nach dem Claisen'schen Verfahren aus Essigäther und Diäthylketon, die in Gegenwart von Natrium sich zum Methylpropionylaceton vereinigen, und Phenylhydrazin dargestellt. Aromatisches Oel, siedet bei 150° unter 75 mm Druck. Sie liefert ein *Platinat* der Zu-

[1]) Gazz. chim. ital. 23, 1284. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 114. — [3]) Ber. 22, 180; 24, 1892. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, I, 323; siehe auch Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 197.

sammensetzung $[C_3(CH_3)_2C_2H_5C_6H_5N_2HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, Schmelzp. 175°, das bei 100° sein Krystallwasser verliert. Bei weiterem Erhitzen auf 200° geht eine eigenthümliche Reaction vor sich. Die Neigung zur Abgabe von 4 Mol. Salzsäure, welche alle diese Pyrazolbasen zeigen, ist so grofs, dafs der dazu nöthige Wasserstoff von zwei Methylgruppen geliefert wird, welche unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Form von Formaldehyd abgespalten werden:

$$[C_3(CH_3)_2(C_2H_5)(C_6H_5)N_2HCl]_2PtCl_4 + O_2$$
$$= 4HCl + 2CH_2O + [C_3(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)N_2]_2PtCl_2.$$

Die resultirende Dichlorplatopyrazolverbindung ist ein wasserunlösliches, gelbes Pulver, das alle Eigenschaften dieser Platoverbindungen zeigt.

Die Hydrirung mehrerer Pyrazolbasen durch Natrium und Alkohol wurde von G. Marchetti[1]) untersucht. Das 1-Phenylpyrazol wird bei der Reduction zum Theil aufgespalten unter Bildung von Trimethylenphenyldiamin, eine Lostrennung des Phenylrestes und Bildung von freiem Pyrazol findet auch nicht spurenweise statt. Die Reduction des 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazols lieferte folgende Producte: das *1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazolin* (Hauptproduct), das *1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazolidin* (Spuren) und *Dimethyltrimethylenphenyldiamin*. Aufserdem findet in geringer Menge eine Aufspaltung in Benzol und Dimethylpyrazol statt. — Die Constitution der verschiedenen *Diphenylpyrazole* und der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate stellten L. Knorr und P. Duden[2]) durch eine vergleichende Untersuchung fest. Danach ist das Diphenylpyrazol vom Schmelzp. 55°, Siedep. 337° bei 736 mm Druck, als *1, 5-Diphenylpyrazol* aufzufassen. Es ist auf fünf verschiedenen Wegen darstellbar: 1. aus Zimmtsäure, 2. aus Benzoylbrenztraubensäure, 3. aus Benzoylaldehyd, 4. aus Benzoylacetessigester, 5. aus Phenacylacetessigester. Das entsprechende Pyrazolin, Schmelzp. 136 bis 137°, entsteht auch direct aus dem Hydrazon des Zimmtaldehyds. — Das *1, 3-Diphenylpyrazol* vom Schmelzp. 84°, Siedep. 341 bis 342° bei 720 mm Druck, wird aus Benzoylessigester, Benzoylaldehyd oder Benzalacetessigester erhalten. Das entsprechende *Pyrazolin* schmilzt bei 104°. Eine frühere Angabe von Knorr und Laubmann[3]) ist damit berichtigt. Ueber das 3, 5-Diphenylpyrazol s. oben. *Dd.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 44. — [2]) Ber. 26, 111. — [3]) Daselbst, S. 1212.

Im Anschlufs an früher mitgetheilte Versuche [1]) stellte Aug. Bischler eine Reihe Pyrazolabkömmlinge dar durch Einwirkung von aromatischen Diazosalzen auf gewisse nach dem Typus $CH_3COCH(CHRCOR')COOC_2H_5$ substituirte Acetessigester. Die Componenten vereinigen sich, meist in einer Operation, zu Carbonsäuren substituirter Pyrazolbasen. So reagiren Phenacylacetessigester und p-Diazotoluolchlorid in Gegenwart von Natriumalkoholat mit einander unter Bildung der *1-p-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Alkohol in hellgelben, bei 194 bis 195° schmelzenden Prismen krystallisirt. Aus o-Diazotoluolchlorid und Phenacylacetessigester wurden zwei Pyrazolderivate erhalten, die *1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Alkohol in orangen Prismen vom Schmelzp. 170 bis 171° krystallisirt, und deren Tolylazoverbindung, durch weitere Einwirkung von Diazotoluolchlorid entstanden, die *o-Tolylazo-1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure* (die Stellung des Azorestes ist unbestimmt). Orangerothe, stark verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 179°. Acetonylacetessigester (aus Chloraceton und Natriumacetessigester) vereinigt sich mit Diazobenzolchlorid unter den gleichen Bedingungen zu der *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Wasser in glänzenden, flachen, krystallwasserhaltigen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 106°, nach dem Trocknen bei 134 bis 136°. Sie ist bereits früher von Claisen und Mylos [2]) aus Phenylhydrazin und Acetonoxaläther erhalten worden. In analoger Weise entsteht aus Desylacetessigester (aus Desylbromid und Natriumacetessigester) und Diazobenzolchlorid die *1,4,5-Triphenylpyrazol-3-carbonsäure.* Verfilzte Nädelchen (aus Alkohol), die bei 245° unter Kohlensäureentwickelung und Bildung des *1,4,5-Triphenylpyrazols* schmelzen. Die Base geht gegen 400° unzersetzt über und krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 212°. *Dd.*

Ein Derivat des total reducirten Pyrazolringes, von denen bisher wegen ihrer Unbeständigkeit nur ganz vereinzelte bekannt geworden sind, gewannen A. Michaelis und O. Lampe [3]) durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Trimethylenbromid. Dieselben vereinigen sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade in Benzollösung nach folgender Gleichung mit einander:

$$C_3H_6Br_2 + 2C_6H_5NNaNH_2 = 2NaBr + C_9H_{12}N_2 + C_6H_5NHNH_2.$$

Ausbeute 45 Proc. der Theorie. Das *Phenylpyrazolidin* bildet ein gelbliches Oel, das wegen seiner Empfindlichkeit gegen den Luft-

[1]) Ber. 25, 3143. — [2]) Ber. 21, 1143. — [3]) Ann. Chem. 274, 316.

sauerstoff in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom destillirt werden mufs. Siedep. 210° bei 165 mm Druck. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Stehen schon in der Kälte, und wird durch alle Oxydationsmittel aufserordentlich leicht in das 1-Phenylpyrazolin vom Schmelzp. 52° übergeführt. Es hat ziemlich stark ausgeprägte basische Eigenschaften und liefert mit den Halogenwasserstoffsäuren und Pikrinsäure beständige Salze. Der Imidwasserstoff ist durch Säurereste ersetzbar. *Acetylphenylpyrazolidin*, dickes Oel vom Siedep. 231 bis 232° bei 110 mm Druck. *Benzoylphenylpyrazolidin*, Blättchen vom Schmelzp. 79°. Beide reduciren Fehling'sche Lösung oder Quecksilberoxyd auch in der Wärme nicht mehr. Die *Semicarbazidverbindung*, vermittelst Phenylcyanat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 114°; das *Thiosemicarbazid*, aus Phenylsenföl, bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165°. Jodmethyl wirkt in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Aetzkali bei Zimmertemperatur ein unter Bildung des *1-Phenyl-2-methylpyrazolidins*. Farbloses Oel vom Siedep. 175 bis 180° bei 90 mm Druck, das durch Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht angegriffen wird. Aehnliche Eigenschaften zeigt das vermittelst Benzylchlorid dargestellte *1-Phenyl-2-benzylpyrazolidin*, Siedep. 225° bei 40 mm Druck. *Dd.*

In einer Reihe von Abhandlungen haben L. Balbiano und O. Severini[1]) den Verlauf der Oxydation des *1-Phenyldimethylpyrazols* (aus Oxymethylenmethyläthylketon) und des *1-Phenylmethyläthylpyrazols* (aus Oxymethylendiäthylketon) verfolgt und insbesondere die Stellung der substituirenden Gruppen mit Sicherheit festgestellt. Die Reaction, die zur Bildung der beiden Basen führt, ist nicht eindeutig, die Substituenten am Kohlenstoff können die Stellen 3,4 oder 4,5 besetzen. Das Phenyldimethylpyrazol (Siedep. 277 bis 278°) liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung ein Gemenge zweier Monocarbonsäuren, die bei 191,5° (schwerer löslich) resp. bei 133 bis 134° (leichter löslich in Alkohol) schmelzen. Erstere spaltet beim Erhitzen auf 230 bis 250° Kohlensäure ab und giebt das 1-Phenyl-3-methylpyrazol vom Schmelzp. 37°, dessen Constitution durch seine Beziehung zum technischen Pyrazolon zweifellos ist. Die *Monocarbonsäure* vom Schmelzp. 191,5 ist mithin als *1-Phenyl-3-methyl-4-carbonsäure* anzusprechen, während die Säure vom Schmelzp. 133 bis

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, 309 u. 323; Accad. dei Lincei Rend. [5] **2**, I, 197 u. 3.

134° die *1-Phenyl-4-methyl-3-carbonsäure* ist. Bei weiter gehender Oxydation mit Permanganat liefern beide Säuren dieselbe Dicarbonsäure (Schmelzp. 200,5°, Aethylester, Schmelzp. 74,5°), deren Constitution mithin die der *1-Phenyl-3,4-dicarbonsäure* ist. Eine hiervon verschiedene Dicarbonsäure entsteht bei der Oxydation des Claisen'schen Phenylmethyläthylpyrazols aus Oxymethylendiäthylketon (Siedep. 282 bis 284°) mit Permanganat. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 231,5°. Sie kann, da die Carboxylgruppen nach der Synthese benachbart stehen müssen, nur die *1-Phenyl-4,5-dicarbonsäure* sein. Damit sind alle drei möglichen 1-Phenylpyrazoldicarbonsäuren bekannt: 3,5-Dicarbonsäure, Schmelzp. 265 bis 266° unter Zersetzung, Methylester, Schmelzp. 127 bis 128°; 3,4-Dicarbonsäure, Schmelzp. 200,5°, Methylester, Schmelzp. 74,5°; 4,5-Dicarbonsäure, Schmelzp. 231,5° unter Zersetzung, Methylester, Schmelzp. 84,5°. *Dd.*

Ueber das Pyrazolon, die Muttersubstanz der sauerstoffhaltigen Pyrazolbasen, hat R. von Rothenburg[1]) mehrere kurze Mittheilungen veröffentlicht, die die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung behandeln[2]). Eingehender hat derselbe die *Pyrazolon-3-carbonsäure*[3]) untersucht. Dieselbe entsteht in Form ihres Esters durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Oxalessigester oder Acetylendicarbonsäureester. Sie bildet, aus dem Ester durch Verseifen (am besten mit rauchender Salzsäure) dargestellt, eine krystallinische Masse, die sich bei über 250° zersetzt. In sehr geringer Menge erhält man sie auch durch Oxydation des 3-Methylpyrazolons (aus Acetessigester) mit Permanganat. *Methylester*, Schmelzp. 226,5 bis 227,5°, *Aethylester* (hellgelbe Prismen), Schmelzp. 179°, bei raschem Erhitzen fast unzersetzt destillirbar. Die freie Pyrazoloncarbonsäure sowohl wie ihre Ester reagiren mit salpetriger Säure, Diazosalzen und Benzaldehyd, indem die Stelle 4 substituirt wird. *4-Isonitrosopyrazoloncarbonsäure*, goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), Zersetzungspunkt 215 bis 220°; *Methylester*, gelbrothe, körnige Krystallwarzen, Schmelzp. 199 bis 201°; *Aethylester*, gelbe Krystalle, Schmelzp. 182°. *4-Azobenzolpyrazoloncarbonsäure*, rothes Pulver, Schmelzp. über 250°; *Methylester*, feuerrothe Krystalle, Schmelzp. 209 bis 211°; *Aethylester*, Schmelzp. 241°. *4-Benzalpyrazoloncarbonsäure*, gelbes,

---

[1]) Ber. 26, 415, 868, 1719, 2972. — [2]) *Bemerkung des Referenten:* Die betreffenden Arbeiten sollen hier nicht näher besprochen werden, da spätere Untersuchungen Anderer die v. Rothenburg'schen Angaben in den wesentlichsten Punkten als unzutreffend erwiesen haben. — [3]) Ber. 26, 415, 1719, 2053.

amorphes Pulver, Schmelzp. 243°; *Methylester*, gelbbraunes Pulver, Schmelzpunkt über 250°; *Aethylester*, rothgelbes Pulver, Schmelzpunkt über 250°. *Pyrazoloncarbonsäureamid*, mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, Schmelzp. 219° unter Zersetzung; *Hydrazid*, Schmelzp. 238°, entsteht auch bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Acetylendicarbonsäureester. Es liefert mit Benzaldehyd das *Pyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, weifse Flocken vom Schmelzpunkt über 250°, und das *4-Benzalpyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, gelbliches Pulver, Schmelzpunkt über 250°. *4-Hydrazipyrazolon-3-carbonylhydrazin*, Schmelzpunkt über 250°, entsteht aus 4-Isonitrosopyrazoloncarbonsäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, seine *Dibenzylidenverbindung* krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 217,5°. Die freie 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäure dagegen liefert mit Hydrazinhydrat unter Ersatz der Isonitrosogruppe durch den Hydrazinrest und gleichzeitige Wasserabspaltung das *Lactam der 4-Hydrazipyrazoloncarbonsäure* [1]), das zwei naphtalinartig mit einander verkettete Pyrazolringe enthält:

```
          CO
         /  \
  N===C      NH
  |     |      |
 HN     C===N
   \   /
    CO
```

Weifse, körnige Krystalle vom Zersetzungspunkt 125 bis 126°. *Dd.*

Das Dihydropyrazolon oder Pyrazolidon:

```
      NH
     /  \
  CH2    NH
  |       |
  CH2---CH2
```

erhielt R. von Rothenburg [2]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrylsäure. Die Componenten reagiren unter lebhafter Erwärmung mit einander, aus dem Reactionsgemisch wird das Pyrazolidon schliefslich direct abdestillirt. Ausbeute 20 bis 25 Proc. der Theorie. Oel vom Siedep. 132 bis 135°. Es hat nur noch basischen Charakter, durch Oxydation mit der berechneten Menge Eisenchlorid geht es in Pyrazolon über. — Diese schon früher [3]) von L. Knorr aufgefundene Methode zur Gewinnung von Pyrazolabkömmlingen aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen hat sich ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig gezeigt.

---

[1]) Ber. 26, 2057. — [2]) Daselbst, S. 2972. — [3]) Ber. 20, 1107.

R. von Rothenburg[1]) stellte nach ihr ferner das *1-Phenyl-5-pyrazolidon* (Schmelzp. 119 bis 121°) dar, das durch Oxydation in das 1-Phenyl-5-pyrazolon übergeführt wird. L. Knorr und P. Duden[2]) gewannen aus Phenylhydrazin und Crotonsäure das wegen seiner nahen Beziehung zum technischen Pyrazolon und Antipyrin interessante *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon*, über das sie im Anschlufs an frühere Versuche[3]) weitere Mittheilung machen. Die Verbindung, die im Gegensatz zum technischen Pyrazolon nur noch basische Eigenschaften besitzt, ist charakterisirt durch die reactionsfähige Imidogruppe (*Acetylderivat*, Schmelzp. 126°, *Benzoylderivat*, Schmelzp. 162°, *Nitrosamin*, Schmelzp. 54°) und durch die grofse Leichtigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch Reductionsmittel eliminirt wird. Die Reduction mit Natrium und Alkohol führt zu dem sehr unbeständigen *1-Phenyl-3-methylpyrazolidin*, das durch Oxydation in das *1-Phenyl-3-methylpyrazolin* (Schmelzp. 72 bis 74°) übergeht. Noch leichter als Crotonsäure vereinigen sich Fumar- und Maleïnsäure mit Phenylhydrazin. Schon beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt die Bildung der *1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure*[4]), die aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 212° krystallisirt. Oxydation mit Eisenchlorid verwandelt sie in die *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.* Bei der Condensation entstehen neben dem Pyrazolderivat je nach den Versuchsbedingungen noch andere Reactionsproducte. Aus Phenylhydrazin und Oel- oder Elaïdinsäure[4]) konnten keine Pyrazolabkömmlinge erhalten werden, wohl weil diese Säuren die Aethylenbindung nicht an Stelle 2,3 enthalten. *Dd.*

Die Constitution des aus Zimmtsäure und Phenylhydrazin[5]) entstehenden Diphenylpyrazolons wurde von L. Knorr und P. Duden durch Ueberführung in das 1,5-Diphenylpyrazol (Schmelzp. 54 bis 55°) vermittelst der Phosphorpentasulfidschmelze festgestellt. Mit Jodmethyl liefert die Base das *1,5-Diphenyl-2-methyl-3-pyrazolon*, Blättchen vom Schmelzp. 139°. — Ueber das *Antipyrin* liegt eine neue krystallographische Bestimmung vor, die von W. Zimanyi[6]) ausgeführt ist. Das Verhalten des *p-Tolylantipyrins* ist von R. Stock[7]) und G. Ebert[8]) untersucht worden, welch letzterer eine Reihe von Derivaten desselben hergestellt hat. Die Base ist ein vollkommenes Analogon des Antipyrins,

---

[1]) Ber. **26**, 2972. — [2]) Daselbst, S. 103. — [3]) Ber. **25**, 75. — [4]) Ber. **26**, 117. — [5]) Daselbst, S. 109. — [6]) Zeitschr. Kryst. **22**, Ref. 81. — [7]) Pharm. Zeitg. **38**, 192; siehe auch Chem. Centr. **64**, I, 988. — [8]) Pharm. Zeitg. **38**, 251; siehe auch Chem. Centr. **64**, I, 1076.

von welchem sie sich auch in ihren Derivaten fast nur durch den meist höheren Schmelzpunkt und die etwas geringere Löslichkeit unterscheidet. *Dd.*

Anhang: *Glyoxalingruppe.* In der Glyoxalingruppe liegt nur eine kurze Abhandlung von A. Wohl und W. Marckwald[1]) vor, in welcher dieselben auf Grund von früher[2]) ausführlich mitgetheilten Versuchen die Priorität der experimentellen Begründung der Japp'schen Glyoxalinformel gegenüber E. Bamberger für sich in Anspruch nehmen. *Dd.*

G. Marchetti. Osservazione sulla memoria del dott. Ed. Buchner „sull àcido 3-5-dicarbopirrazolico"[3]). — Buchner (Ann. Chem. 273, 246) fand gelegentlich seiner Arbeit über die 3-5-Dicarbopyrazolsäure, dafs die von Marchetti erhaltene Säure nicht die 3-5-Dicarbopyrazolsäure sein könne, weil Marchetti den Schmelzp. 180° angegeben und in dem Baryumsalz nur 1 Mol. Krystallwasser gefunden habe, während die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure von Buchner und Papendiek bei 287 bis 290° schmilzt und ihr Baryumsalz 4 Mol. Krystallwasser hat. Verfasser bemerkt, dafs die Angabe 180° auf einem Druckfehler beruhe, es müsse, wie aus anderen Stellen der Abhandlung ersichtlich, „280°" heifsen. Buchner hat seine Temperaturangabe corrigirt, daher der Unterschied zwischen „280°" des Verfassers und „287 bis 290°" Buchner's. Verfasser findet den corrigirten Schmelzpunkt jetzt bei 286°. Der Unterschied im Krystallwassergehalt des Baryumsalzes beruht auf Verschiedenheit in der Darstellung. Es ist also bewiesen, dafs zwischen der von Buchner und Verfasser hergestellten Säure kein Unterschied ist. *Bru.*

Philipp Schad. Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten[4]). — I. Indazolderivate aus Isatin. Löst man Isatin in verdünnter Natronlauge, setzt Natriumnitrit hinzu, giefst die Mischung in überschüssige kalte Schwefelsäure, sättigt dann mit schwefliger Säure und fügt Zinnchlorür im Ueberschufs hinzu, so entsteht die *Indazolcarbonsäure*:

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} C \cdot COOH \\ | \\ N \end{array} \right\rangle NH.$$

Rhombische Tafeln, Schmelzp. 258 bis 259° mit Zersetzung. Fast unlöslich in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform, Aether; leicht löslich in Alkohol und heifsem Eisessig. *Ammoniaksalz*, $C_7H_5N_2 . CO_2NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Giebt

[1]) Ber. 26 973. — [2]) Ber. 22, 568 u. 1353. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 567—569. — [4]) Ber. 26, 216—219.

mit Kupfersalzen grüne, mit Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen weifse Fällungen. Mit salpetriger Säure entsteht hier kein Nitrosoderivat, Essigsäureanhydrid erzeugt ein Acetylderivat. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und *Indazol*, welches den Oxydationsmitteln gegenüber sehr unbeständig ist. 1 Thl. Indazol mit 4 Thln. Jodmethyl im Rohr auf 100° vier Stunden lang erhitzt, giebt *n-Methylindazol*, $C_8H_9N_2$. Aus heifsem Wasser Blätter, Schmelzp. 35°. — Das vom n-Methylisatin (Methylpseudoisatin) durch Behandlung mit Natriumnitrit erzeugte *Nitrosamin der o-Methylamidophenylglyoxylsäure*, $C_9H_8N_2O_4$, Nadeln, Schmelzp. 107°, liefs sich nicht reduciren, die Versuche zur Darstellung eines n-Methylisindazols waren also erfolglos. — Ausgehend vom p-Methylisatin hat der Verfasser auf gleiche Weise *p-Methylindazolcarbonsäure*, $C_8H_9N_2O_2$, Nadeln, Schmelzp. 285 bis 286°, mit Zersetzung, und *p-Methylindazol*, Nadeln, Schmelzp. 115°, dargestellt. *v. N.*

L. Bouveault. Ueber das sogenannte Hydrazon des Cyanacetons [1]). — Wie Verfasser früher [2]) nachgewiesen hat, verwandelt sich das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Propionylproprionitril durch molekulare Umlagerung in ein Amidopyrazolderivat. Da das von P. S. Burns dargestellte angebliche Hydrazon des Cyanacetons (aus Diacetonitril und Phenylhydrazin erhalten) keine Eigenschaft der gewöhnlichen Hydrazone besitzt, ebenso wie das Hydrazon des Cyanacetophenons (aus Benzoacetodinitril und Phenylhydrazin), so wird vermuthet, dafs bei diesen beiden Verbindungen die gleiche molekulare Umlagerung zu einem Amidopyrazolderivat stattgefunden hat. *Hr.*

J. D. Riedel. Salipyrin, Tolypyrin und Tolysal [3]). — Eine Abhandlung polemischen Inhaltes, die sich gegen Lohmann und O. Liebreich wendet. Der Verfasser vertheidigt die Originalität seiner Salipyrindarstellungsmethode, verwahrt sich entschieden gegen die Behauptung, das Knorr'sche Antipyrinpatent umgangen zu haben, und hebt den therapeutischen Werth seiner Medicamente hervor. Die Darstellung des Salipyrins erfolgt in einer einzigen Operation durch Erhitzen molekularer Mengen Phenylhydrazin, Acetessigester und Salicylsäuremethylester mit wenig Jodwasserstoffsäure. Als Zwischenproduct entstehender Körper $C_6H_{10}O_2$ spaltet Alkohol ab und liefert Methylphenylpyrazolon, welches

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 375—377. — [2]) JB. f. 1890, S. 707. — [3]) Chem. Centr. 64, II, 233; nach dem Ref. von Hefelmann.

durch die Methylgruppe des Salicylsäureesters methylirt und an die frei gewordene Salicylsäure gebunden das salicylsaure Antipyrin bildet. — Tolysal ist methylirtes Salipyrin. *v. N.*

Bernin. Butylhypnal[1]). — Dem Chloralantipyrin (Hypnal) analoger und in ähnlicher Weise aus Antipyrin und Butylchloral dargestellter Körper. Es bildet farblose harte Krystalle, Schmelzp. 70°, von bitterem und fadem Geschmack, in den meisten Solventien leicht löslich. Mit Eisenchlorid färbt sich seine Lösung roth, mit Pikrinsäure entsteht ein aus rechteckigen Blättchen bestehender Niederschlag. Mit Alkalien zersetzt es sich zu Antipyrin, Alkaliformiat und Propylchloroform. *v. N.*

J. Pfleger und W. Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolonderivaten[2]). D. R.-P. Nr. 71253 vom 22. März 1892. — β-Chlormilchsäure, deren Ester und Salze liefern, mit primären, oder symmetrischen secundären aromatischen Hydrazinen condensirt, *Pyrazolonderivate.* Das aus β-Chlormilchsäure und Phenylhydrazin erhaltene Pyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, schmilzt gegen 155° und giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon[3]). D. R.-P. Nr. 69883 vom 9. Dec. 1892. — Erwärmt man Oxalessigäther mit Phenylhydrazin, so entsteht unter Wasserabspaltung und Ausscheidung von Alkohol der *Phenylpyrazoloncarbonsäureäther*, welcher durch Methylirung den bei 86° schmelzenden *Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther*, $C_2H_5CO_2C{=}CH.CO.N(C_6H_5).N(CH_3)$, liefert. Letzterer ist in Wasser leicht löslich und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die durch Verseifen mit Natronlauge erhältliche *Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure* ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser oder heifsem Alkohol leichter löslich und liefert beim Erhitzen auf 200°, oder durch Destillation im Vacuum, mit oder ohne Barythydrat, das *Phenylmethylpyrazolon*, $CH:CH.CO.N(C_6H_5).N(CH_3)$, welches bei 117° schmilzt, und dessen wässerige Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt wird. *Sd.*

---

[1]) Chem. Centr. 64, I, 170, nach dem Ref. von Sachsse. — [2]) Ber. 26, Ref. 1024. — [3]) Daselbst, Ref. 913.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis. Herstellung von isomeren Pyrazolonen und Homologen der Pyrazole und Pyrazoline aus Acetylderivaten der Phenylhydrazine[1]). Franz. Pat. Nr. 228919 vom 25. März 1893. — Man erhitzt in Autoclaven während sechs Stunden Diacetylphenylhydrazin (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid. Nach dem Verjagen der Essigsäure löst man den Rückstand in Salzsäure von 21° Bé. und fällt fractionirt mit Wasser. Es scheiden sich zuerst Harze aus, später fällt ein weifser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dieses *isomere Phenylmethylpyrazolon* bildet farblose, transparente, bei 193° schmelzende Krystalle, welche in heifsem Alkohol wenig löslich sind. In salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, entsteht eine blauviolette Färbung. Mit Phenylhydrazin reagirt das Pyrazolon nicht. Destillirt man es mit Zinkstaub, so entsteht ein bei 143° schmelzendes *Pyrazolin*, welches durch Oxydationsmittel blau gefärbt wird. Auch die Behandlung mit Jodmethyl führt zu einem differenten Product. Erhitzt man unter sonst gleichen Umständen das Condensationsproduct von Acetylphenylhydrazin und Aceton mit Essigsäureanhydrid und destillirt den Rückstand nach dem Verjagen der Essigsäure, so geht unter 14 mm Druck bei 200 bis 210° ein Oel über. Man erhitzt dasselbe am Wasserbade mit Natron und rectificirt durch Destillation bei 290°. Dieses Pyrazolon ist identisch mit jenem von Knorr erhaltenen. Ersetzt man in dem Verfahren das Acetonhydrazon durch Aldehydhydrazon, so gewinnt man das bei 280° schmelzende *Methylphenylpyrazolon*. *Sd.*

Schwabacher. Verfahren zur Herstellung von Oxyderivaten des Pyrazols[2]). Franz. Pat. Nr. 224461 vom 20. Sept. 1892. — Zur Gewinnung von *Phenylmethylpyrazolon* condensirt man Aldehydphenylhydrazon mit Glycolsäurediäthyläther oder Chloracetylchlorid bei 180 bis 200°. Oder man läfst bei mittlerer Temperatur Acetonphenylhydrazon auf Diäthylcarbonsäureester in Gegenwart von alkoholischer Natronlösung mehrere Tage einwirken, und condensirt dann mit einem geeigneten Mittel. *Sd.*

Curchod u. Matras. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolonderivaten[3]). Franz. Pat. Nr. 225197 vom 26. Oct. 1892. — Man erhitzt ein Gemenge von Phenylhydrazin und Acetylmalonsäureester, behandelt das Product mit Jodmethyl bei 100 bis 120°, verseift mit Aetznatron, zieht mit Chloroform aus und erhitzt den

---

[1]) Monit. scientif. [4] 7, II, 276. — [2]) Daselbst, S. 145. — [3]) Daselbst, S. 147.

Chloroformrückstand zur Eliminirung der Carboxylgruppe. Das erhaltene *Dimethylphenylpyrazolon* wird in bekannter Weise gereinigt. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings [1]). D. R.-P. Nr. 66 705 vom 11. Februar 1892. — Versetzt man eine auf unter 0° abgekühlte Lösung von Antipyrin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer Chlorkalklösung, so entsteht ein weifser Niederschlag, der, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, einen bei 288° schmelzenden *Körper* $C_{11}H_{12}N_2O_3Cl_2$ liefert. Diese Substanz geht beim Schmelzen im Chlorstrom, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit Alkohol auf 150° in *Dichlormethylphenylpyrazolon* über. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin [2]). D. R.-P. Nr. 71 261 vom 10. Dec. 1892. — Reducirt man Nitrosoantipyrin [3]) mit Zink und Essigsäure, so kann dem Reductionsgemisch das Amidoantipyrin durch seine Benzylidenverbindung entzogen werden. Das *Benzylidenamidoantipyrin*, $(C_{11}H_{11}N_2O)N:CHC_6H_5$, bildet gelbe, glänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und bei 173° schmelzen. Mittelst verdünnter Säuren läfst sich aus dieser Verbindung das freie *Amidoantipyrin* gewinnen, welches in schönen gelben, bei 109° schmelzenden Spiefsen krystallisirt und sich nur mit 1 Mol. Säure zu Salzen verbindet. Das durch Acetylirung daraus gewonnene *Acetamidoantipyrin* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 197°. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxyäthylmethylphenylpyrazolon [4]). D. R.-P. Nr. 66 610 vom 29. Jan. 1892. — Läfst man Aethylenchlorhydrin auf das Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons einwirken, so entsteht das *Oxyäthylmethylphenylpyrazolon*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, welches aus Wasser in Nadeln mit einem Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln liegt bei 62 bis 63°; sie sind unlöslich in Natronlauge, dagegen leicht löslich in Säuren. Das Salicylat dieses Pyrazolons schmilzt bei 55 bis 56° und das Chloroplatinat bei 182 bis 183°. *Sd.*

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Herstellung von Aethoxyphenylmethylpyrazolon und von p-Aethoxy-1-phenyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolon [5]). Franz. Pat. Nr. 219 303 vom 17. August 1891. — p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure

[1]) Ber. 26, Ref. 300. — [2]) Daselbst, Ref. 1025. — [3]) JB. f. 1884, S. 878. — [4]) Ber. 26, Ref. 299. — [5]) Monit. scientif. [4] 7, II, 115.

wird mit Methylalkohol und Jodmethyl erhitzt. Das Reactionsproduct wird nach dem Abdestilliren des Alkohols auf 165 bis 170° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt. Die Methylirung kann auch mittelst methylschwefelsauren Natriums vorgenommen werden. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon[1]). D. R.-P. Nr. 67213 vom 16. Juni 1892. — Molekulare Mengen von p-Aethoxyphenylhydrazin und Crotonsäure werden im Oelbade auf 110 bis 130° ungefähr eine Stunde lang erhitzt, bis die Wasserentwickelung aufgehört hat. Mittelst Aether kann man der Schmelze das in Wasser, Ligroin und Aether leicht lösliche, bei 87 bis 88° schmelzende *p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, entziehen, welches mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaction giebt. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-p-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon[2]). D. R.-P. Nr. 68159 vom 25. Mai 1892. — Nach dem Verfahren des Hauptpatentes[3]) wurde durch Einwirkung von p-Aethoxyphenylhydrazin auf Acetondicarbonsäure *p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure* dargestellt und diese durch Abspaltung von Kohlensäure (bei 164°) in *p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon* (Schmelzp. 147°) übergeführt, welches durch Methylirung das *p-Aethoxyantipyrin* liefert. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxyantipyrin[4]). D. R.-P. Nr. 68240 vom 31. Mai 1892. — p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure wird in üblicher Weise methylirt und das Reactionsproduct einige Zeit auf 165 bis 170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Das gewonnene *p-Aethoxyantipyrin*,

```
C2H5O.C6H4.N—N.CH3
            |  |
           CO  C.CH3
             \//
             CH
```

schmilzt im reinen Zustande bei 89 bis 90° (aus Essigäther), ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydro-p-äthoxyantipyrin[5]). D. R.-P. Nr. 68713 vom 12. Nov. 1892. — p-Aethoxymethylphenylpyrazolidon wird der Einwirkung

---

[1]) Ber. 26, Ref. 419. — [2]) Daselbst, Ref. 561. — [3]) JB. f. 1885, S. 2088. — [4]) Ber. 26, Ref. 561. — [5]) Daselbst, Ref. 628.



methylirender Agentien (wie Jodmethyl) unterworfen[1]). Das erhaltene *Dihydro-p-äthoxyantipyrin* bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 101°. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon[2]). D. R.-P. Nr. 66612 vom 30. Jan. 1892. — Behandelt man Dihydromethylphenylpyrazolon des Patentes Nr. 62006[3]) (aus Crotonsäure und Phenylhydrazin) mit Jodmethyl und Methylalkohol in Autoclaven längere Zeit bei höherer Temperatur, so erhält man das *Dihydrodimethylphenylpyrazolon*, $C_{11}H_{14}N_2O$. Es schmilzt bei 107 bis 108°. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon[4]). D. R.-P. Nr. 69930 vom 23. Nov. 1891. — Man erhitzt p-Methoxyphenylhydrazin in molekularer Menge mit Acetessigester. Das erhaltene *p-Methoxyphenylmethylpyrazolon*, $CH_3O.C_6H_4N{-}N{=}C(CH_3).CH_2.CO$, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 138°, die in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind. Erhitzt man dieses Product mit Methyljodid und Methylalkohol in Autoclaven auf 100 bis 120°, so bildet sich das in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzin weniger leicht lösliche, bei 82° schmelzende *p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon*, $CH_3O.C_6H_4.N.N(CH_3).C(CH_3):CH.CO$, welches in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure ein in grünen Kryställchen erhältliches, in Aether unlösliches *Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon* liefert. Das analog erhaltene *p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon* schmilzt bei 147°, das *p-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon* bei 91°. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Camphopyrazolon[5]). D. R.-P. Nr. 65259 vom 1. Sept. 1891. — Man erhitzt camphocarbonsaures Aethyl ($C_{13}H_{20}O_3$) mit Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 100°; es destillirt Aethylalkohol ab, während krystallinisches *Camphopyrazolon*, $C_{17}H_{20}ON_2$, zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen mit Aether und Ligroin durch Umkrystallisiren aus Spiritus rein erhalten werden kann. Es schmilzt bei 132 bis 133°, ist in heifsem Wasser schwer lös-

[1]) Ber. 26, Ref. 269; D. R.-P. Nr. 66612 vom 30. Jan. 1892. — [2]) Ber. 26, Ref. 299. — [3]) Ber. 24, Ref. 526. — [4]) Ber. 26, Ref. 913. — [5]) Daselbst, Ref. 115.

lich, leichter löslich nach Zusatz von Salzsäure und leicht löslich in heifsem Alkohol; in Aether löst es sich nicht auf. *Sd.*

F. von Meyenburg. Synthese von α-Phenylindoxazen aus o-Amidobenzophenonoxim [1]). — Das reine, hoch schmelzende o-Amidobenzophenonoxim (nicht aber das niedrig schmelzende) liefert beim Diazotiren in salzsaurer Lösung nach dem raschen Filtriren und Aufkochen das *Phenylindoxazen* vom Schmelzp. 83 bis 84° [2]). *Sd.*

Imidazol.

Eugen Bamberger. Studien über Imidazole [3]). Mit einigen kurzen Bemerkungen führt der Verfasser den Leser in seine eigenen und seiner Mitarbeiter, der Herren Lorenzen und Berlé, fünf folgenden Abhandlungen ein:

Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen. Die Constitution, der Bildungsmodus und die Imidogruppe der Benzimidazole [4]). (Erste Abhandlung.) — Das Wasserstoffatom der Imidgruppe der Benzimidazole läfst sich durch Metalle, wie Ag, Na, substituiren; trotz des ausgesprochenen Basencharakters sind mehrere Benzimidazole in Natronlauge löslich, und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure fällbar, hierzu gehören:

1. $C_6H_4{<}\substack{NH\\N}{>}C.CH_3$
2. $CH_{3[1]}C_6H_3{<}\substack{[4]NH\\[5]N}{>}CH$
3. $C_6H_4{<}\substack{NH\\N}{>}CH$
4. $C_6H_4{<}\substack{NH\\N}{>}C.C_6H_5$
5. $CH_{3[1]}C_6H_2Cl{<}\substack{[4]NH\\[5]N}{>}C.CH_3$
6. $CH_{3[1]}C_6HCl_2{<}\substack{[4]NH\\[5]N}{>}C.CH_3$
7. $CH_{3[1]}C_6H_3{<}\substack{[4]NH\\[5]N}{>}C.CH_3$
8. $CH_{3[1]}C_6H_2Br{<}\substack{NH\\N}{>}C.CH_3$.

Auffallender Weise löst sich $CH_3.C_6H_3{<}\substack{NH\\N}{>}C.CH_3$ in Laugen nicht, während das Nitrobenzimidazol, $NO_2.C_6H_4{<}\substack{NH\\N}{>}CH$, schon in Ammoniak und Soda löslich ist. Die erste Base bildet demnach ein Natriumsalz (weifse feine Nädelchen), welches analysirt wurde, es ist aber nur in absolut alkoholischer Lösung unter Anwendung von Natriumäthylat darstellbar und dissociirt bei Anwesenheit von Wasser. Von diesem m, α-Dimethylbenzimidazol, wie auch von den unter 2., 3., 5. und 7. aufgeführten Basen wurden auch die

---

[1]) Ber. 26, 1657—1658. — [2]) Ber. 25, 1498; 26, 1250. — [3]) Ann. Chem. 273, 267—269. — [4]) Daselbst, S. 269—302.

Silbersalze dargestellt und analysirt. Sie entstehen als voluminöse, weiſse Niederschläge, wenn man die alkoholischen Lösungen der Anhydrobasen erst mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt; sie sind in organischen Solventien, in Wasser und Ammoniak nahezu unlöslich. Bezüglich der Frage nach dem Bildungsmodus der Benzimidazole gelangen die Verfasser, nach theilweiser Wiederholung der Versuche von Niementowski, zu denselben Resultaten, wie jener Forscher[1]). Es gelang ihnen auch die directe Darstellung des m, α, β-Trimethylbenzimidazols aus dem dimethylirten Amidin durch Methylirung mit Jodmethyl und Methylalkohol und nachherige Behandlung des Basengemenges mit Ammoniak und Silbernitrat. Bei dieser Gelegenheit corrigirt Bamberger im Namen Niementowski's eine Angabe dieses Forschers über das Jodhydrat des Methyläthenyldiamidotoluoljodmethylats[2]), welches als identisch mit dem Jodmethylat erkannt wurde. — *α, m-Dimethyl-β-Benzylbenzimidazol*,

$N.C_7H_7$

CH_3 [Benzolring] $C—CH_3$, N

wurde dargestellt aus der Dimethylbase in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium durch Einwirkung von Benzylchlorid. Die Base behält hartnäckig den öligen Zustand, und nur aus wiederholt umkrystallisirtem Chlorhydrate gelang es, durch Ammoniak die Base krystallinisch auszufällen. Diamantglänzende, flache Nadeln, Schmelzp. 144°, auch Tafeln von rhombischem Habitus. In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich. Giebt kein Silbersalz. *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{16}N_2.HCl)_2PtCl_4$, Tafeln, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. — Aehnlich dargestellter *α, m-Dimethylbenzimidazol-β-glycinäthyläther*,

$N(CH_2.COOC_2H_5)$

CH_3 [Benzolring] $C.CH_3$, N

bildet Nadeln vom Schmelzp. 130,5°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser. — Versuche mit α-Brompropionsäure und Chlorkohlensäureäther gaben negative Resultate. — Durch acht-

---

[1]) Ber. 20, 1874. — [2]) JB. f. 1887, S. 882.

stündiges Erhitzen von 2 g Amidinsilber und 0,8 g Acetylchlorid bei Gegenwart von 10 ccm Benzol im Rohre bei 100°, wurde nach Abfiltriren von Chlorsilber, Verdunsten des Lösungsmittels, ein Rückstand von *m, α-Dimethyl-β-Acetylbenzimidazol* erhalten, der aus Benzol-Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 241 bis 242°, krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser wird es verseift. *Chlorplatinat*, $(C_{11}H_{12}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln; leicht verseifbar. — Durch Einwirkung gesättigter Chlorkalklösung auf abgekühlte, verdünnte, essigsaure, wässerige Lösung des Amidins entsteht in Nadeln, Schmelzp. 92°, krystallisirendes *α, m-Dimethyl-β-Chlorbenzimidazol*, $CH_3.C_6H_3<^{NCl}_{N}\geqslant C.CH_3$. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol, schwer löslich in Ligroin. In der warmen, alkoholischen Lösung erzeugt Anilin eine rothe, auf Zusatz von etwas Salzsäure in Blauviolett umschlagende Färbung; Hydrochinon wird zu Chinhydron oxydirt. In feuchtem Zustande, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, beim Uebergiefsen mit Salzsäure zersetzt sich das Chlorimid unter Rückbildung des ursprünglichen Amidins, eine Reaction, die immer von einem Umlagerungsprocefs begleitet wird, als dessen Resultat das *einfach gechlorte α, m-Dimethylbenzimidazol*, $CH_3.C_6H_2Cl<^{NH}_{N}\geqslant C.CH_3$, auftritt. Dieses letztere wird fast zum ausschliefslichen Product, wenn man das Chlorimid mit trockenem Benzol kocht. Das ausgeschiedene Rohproduct wird zweckmäfsig durch Ueberführen in das *Chlorhydrat*, $C_9H_9N_2Cl.HCl$, Nadeln, gereinigt. Die freie Base bildet diamantglänzende Nadeln, Schmelzp. 223°, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Benzol und Ligroin löslich sind. *Chloroplatinat*, $(C_9H_9N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$, in Wasser schwer lösliche, goldgelbe Nadeln. Pikrat und Ferrocyanat sind in Wasser schwer löslich, krystallisiren in Büscheln, das Nitrat in Prismen, ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit in kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser. — Behandelt man dieses monochlorirte Amidin in gleicher Weise wie die chlorfreie Base mit Chlorkalk, so entsteht das *Chlorimid*, $CH_3C_6H_2Cl<^{NCl}_{N}\geqslant C.CH_3$, gelbliche Nadeln, von unscharfem Schmelzp. circa 103 bis 105°. Löslichkeit und Verhalten des vorigen Chlorimids. *Zweifach gechlortes α, m-Dimethylbenzimidazol*, $CH_3.C_6HCl_2<^{NH}_{N}\geqslant C.CH_3$; die Umlagerung

vollzieht sich langsamer und ist weniger glatt als bei der Monochlorbase: neben dem zweifach gechlorten entsteht sowohl einfach als dreifach gechlortes Amidin. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Wasser konnte die einfach gechlorte Base entfernt werden, das übrig bleibende, höher schmelzende Product wurde in wenig Essigsäure gelöst und mit viel heifsem Wasser versetzt; dadurch wurde die Trichlorbase ausgefällt, während die Trichlorbase in den Filtraten verblieb und daraus durch Soda ausgeschieden wurde. Schmelzp. 238°; in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol, Ligroin und Wasser sehr schwer löslich. — Das Chlorimid, $CH_3 . C_6HCl_2 < {NCl \atop N} > C . CH_3$, gelbe Krystallflocken, Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 120°. Die Umlagerung durch kochendes Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol ist auch hier wenig glatt und erfordert längere Zeit (z. B. 16 Stunden). Reines, *dreifach gechlortes α, m-Dimethylbenzimidazol*, $CH_3 . C_6Cl_3 < {NH \atop N} > C . CH_3$, wurde durch Zersetzung des Chlorhydrates des Basengemenges mit Wasser erhalten. Prismen, Schmelzp. 304 bis 306°; in Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether schwer löslich. Derselbe Körper entsteht auch und zwar viel einfacher durch erschöpfendes Behandeln des Dimethylbenzimidazols in siedender, salzsaurer Lösung mit Chlorkalk. Auf 5 g der Base müssen 600 bis 700 ccm Chlorkalklösung verwendet werden. *Hydrochlorat*, $C_9H_7N_2Cl_3 . HCl$, diamantglänzende, dünne Tafeln. *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N_2Cl_3 . HCl)_2PtCl_4$, schwertartige Nadeln. Das Nitrat bildet dicke Krystalle, Sulfat feine Nadeln. Alle diese Salze erleiden durch Wasser Dissociation unter Ausscheidung der gelatinösen, klaren Masse der freien Base, welche beim Sulfat freiwillig, beim Chlorhydrat und Nitrat durch Erwärmen in die krystallinische, aus glitzernden Prismen bestehende Form übergeht. — Chlorkalklösung verwandelt die Base in das Chlorimid, $CH_3 . C_6Cl_3 < {NCl \atop N} > C . CH_3$, feines, bei 310° noch nicht schmelzendes Krystallpulver, welches nur der Rückverwandlung in das Trichloramidin fähig ist. Ueber die Einführung von Brom und Jod in die Benzimidazole enthält Näheres die Dissertation von J. Lorenzen. — In einem Anhang über Amidine theilen die Verfasser mit, dafs diese Körper, z. B. Aethenyldiphenylamidin, $C_6H_5NH . C_2H_3 : N . C_6H_5$, ebenfalls Silbersalze bilden. Sie reagiren auch mit Phtalsäureanhydrid und zwar zugleich nach zweierlei Richtung:

$$\text{I. } \begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5\ N\end{matrix}\!\!>\!\!C.CH_3 + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5\ N\end{matrix}\!\!>\!\!C(C_2O_2C_6H_4) + H_2O,$$

$$\text{II. } \begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5\ N\end{matrix}\!\!>\!\!C.CH_3 + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_5NH\\O\end{matrix}\!\!>\!\!C.CH_3 + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5.$$

Die Reaction vollzieht sich beim Erhitzen der Bestandtheile auf 135 bis 145°. Der erste Körper, ein gelber Farbstoff, gehört zur Gruppe der Phtalone; es gelang nicht, ihn frei vom Phtalanil zu bekommen. Das Methenyldiphenylamidin lieferte keine Spur eines gelben Farbstoffes, sondern nur Phtalanil und Formanilid. *v. N.*

E. Bamberger und B. Berlé. Die α-ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation [1]). (Zweite Abhandlung.) — In dieser Mittheilung dargelegtes experimentelles Material beweist die Analogie zwischen den Anhydro- und den Chinolinbasen, im Speciellen zwischen dem als Beispiel gewählten α, m-Dimethylbenzimidazol und m-Methylchinaldin. Nach Ansicht von Bamberger erklärt sich dieser Parallelismus durch die nämliche Anordnung der sogenannten inneren Valenzen in fünfgliederigen wie auch in sechsgliederigen Ringsystemen [2]). — Gleiche Gewichtstheile m, α-Dimethylbenzimidazol und Benzaldehyd wurden zwei Stunden auf 200° erhitzt und das gallertartige noch heifse Reactionsproduct in Salzsäure gelöst. Nach Abtreiben des überschüssigen Aldehyds zurückbleibendes *Chlorhydrat des m-Methyl-α-Benzylidenmethylbenzimidazol*, $C_{16}H_{14}N_2.HCl$ (aus Alkohol verfilzte Nadeln, Schmelzp. 283 bis 284°), wurde in Alkohol gelöst und in ein grofses Volumen ammoniakhaltiges Wasser eingegossen, wodurch die freie *Base*,

$$CH_3-C_6H_3\!<\!\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C-CH:CH.C_6H_5,$$

in farblosen Flocken ausfällt. Die Base enthält 1/2 Mol. Krystallwasser, erweicht bei 100°, schmilzt bei ca. 120°; sie ist in Wasser und Ligroin nahezu unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$, bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol nur spurenweise lösliches Krystallpulver. Die Base addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom unter Bildung gelbgefärbter Nadeln des Dibromids; sie sind in Sprit ziemlich leicht, in Aether, Benzol und Ligroin kaum löslich. Beim Erhitzen findet allmählich Zersetzung

[1]) Ann. Chem. **273**, 303—342. — [2]) Man vgl. darüber: Ber. **24**, 1758.

statt. — Durch Erhitzen von 4 g Anhydrobase mit 6 g Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 200° wurde das *Phtalon des α, m-Dimethylbenzimidazols* dargestellt:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} \right\rangle C-CH(C_2O_2 . C_6H_4).$$

Die Schmelze wurde mit 30 proc. Essigsäure extrahirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Gelbe, rechteckige, mikroskopische Plättchen, die noch nicht bei 330° schmelzen. Sublimirbar. In meisten Solventien kaum löslich, brauchbare Lösungsmittel sind Nitrobenzol und Eisessig. Mit alkalischen Laugen entstehen rothe Salze. In concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe ohne Veränderung löslich. — Ganz analoge Eigenschaften besitzt das *Phtalon des α-Methyl-m-Carboxylbenzimidazols,*

$$COOH \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} \right\rangle C-CH(C_2O_2 : C_6H_4),$$

welches aus der entsprechenden Säure und viel überschüssigem Phtalsäureanhydrids beim Erhitzen auf 280 bis 300° entsteht. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bordeauxrother Farbe. — Etwas abweichendes Verhalten gegenüber Solventien zeigt das *Phtalon des m-Methylbenzimidazols,*

$$(C_6H_4C_2O_2)CH \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle CH,$$

welches aus der vom m-Toluylendiamin und Ameisensäure derivirenden, bei 114° schmelzenden Anhydrobase und Phtalsäureanhydrid bei 200° entsteht. Die grüne Schmelze wurde mit Ammoniak extrahirt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die anscheinend gelben Flocken des Farbstoffes sind in trockenem Zustande zeisiggrün gefärbt und schmelzen nach vorherigem Sintern bei 223 bis 225°. In Alkohol, Benzol und Nitrobenzol leicht, in Chloroform und besonders in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich, Aether nimmt Spuren auf. In concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löslich. Mit kochender Natronlauge Rothfärbung in Folge von Salzbildung. — Suspendirt man 5 g α, m-Dimethylbenzimidazol in ca. 1 Liter kochendem Wasser und fügt allmählich die $3^1/_2$ fache

Menge Permanganat als 4 proc. Lösung hinzu, so entsteht nach Zusatz von Essigsäure zu den klaren, heifsen Filtraten vom Braunsteinniederschlage, die Ausscheidung wolliger Nadeln der *α-Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure*,

NH
C—CH_3.
COOH N

(Die letzten Mutterlaugen enthalten neben Oxalsäure Spuren der α, m-Benzimidazoldicarbonsäure.) Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 305°. In gebräuchlichen Solventien, abgesehen von Eisessig und siedendem Wasser, unlöslich. Die basischen Eigenschaften sind mehr ausgeprägt als die sauren. Durch trockene Destillation mit der sechsfachen Menge Natronkalk geht die Säure in α-Methylbenzimidazol, Schmelzp. 169,5°, über. *Silbersalz*, $C_8H_7N_2 . COOAg$, voluminöser, in Ammoniak löslicher Niederschlag. Das *Bleisalz* ist ein weifser, das *Kupfersalz* ein himmelblauer, krystallinischer Niederschlag, beide sind in Essigsäure löslich, letzteres in Wasser unlöslich. *Baryum- und Alkalisalze* sind leicht löslich und werden durch Essigsäure, das Baryumsalz sogar durch Kohlensäure zersetzt. Das *Nitrat*, $C_9H_8N_2O_2 . HNO_3$, bildet nadlige Krystallflocken, die unter Gasentwickelung zwischen 220 und 230° sich zersetzen. In kaltem Wasser schwer löslich. *Chlorhydrat*, $C_9H_8N_2O_2 . HCl$, wollige, sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzp. 317 bis 318°. *Platinsalz*, $(C_9H_9N_2O_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangefarbige, diamantglänzende Prismen mit pyramidalen Endflächen, in kaltem Wasser schwer löslich. Das *Sulfat* ist in Wasser leicht löslich. — Durch vorsichtige Oxydation von m-Methylbenzimidazol mit Permanganat entsteht *m-Benzimidazolcarbonsäure*,

NH
CH.
COOH N

Mikroskopische kurze Prismen, die noch nicht bei 320° schmelzen. Löslich in Eisessig, Alkohol und siedendem Wasser, sonst unlöslich. Die Eigenschaften der Salze entsprechen denjenigen der vorhergehenden Säure. — Eine mit der ersten der beschriebenen isomere Säure, nämlich *m-Methyl-α-Benzimidazolcarbonsäure*, entsteht auf einem Umwege aus dem α, m-Dimethylbenzimidazol, und zwar durch Oxydation des m-Methyl-α-Benzylidenmethylbenzimidazols. Um das Benzylidenderivat fein zu vertheilen, wurde es in

Eisessig gelöst und in viel Wasser gegossen. Auf Zusatz von Soda scheidet es sich in äufserst voluminösen Flocken aus, welche nach Auswaschen, in Wasser suspendirt, zur Oxydation gelangten. 10 g der Base in $2^1/_2$ Liter Wasser wurden mit etwas Soda und langsam unter Wasserkühlung mit 13,5 g 1 proc. Permanganatlösung versetzt. Nach 25 Stunden wurde das unverbrauchte Permanganat durch Alkohol zerstört und nach Abfiltriren vom Superoxyd mit Essigsäure augesäuert und durch Eindampfen concentrirt. Die Ausscheidung der Säure wurde von etwas Benzoësäure durch Extraction mit kaltem Chloroform befreit und schliefslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Nadeln, Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 157,5°, bei sehr langsamem Erhitzen 143°. In meisten Solventien sehr schwer löslich. Schwache Base, der saure Charakter ist mehr ausgeprägt. Das Chlorhydrat dissociirt durch wiederholtes Eindampfen in wässeriger Lösung und das Platinsalz konnte auf übliche Weise nicht dargestellt werden. Das schwer lösliche *Silbersalz*, $C_9H_7AgN_2O_2$, bildet weifse Flocken; Baryum-, Blei- und Calciumsalz, weifse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge; Kupfersalz, blaugrüner, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag; Quecksilberoxydsalz, weifse, auch in siedendem Wasser kaum lösliche Fällung. Mit Eisenvitriol giebt die Säure in wässeriger Lösung strohgelbe Färbung (Analogie mit den α-Carbonsäuren der Pyridin- und Chinolinreihe). Die Säure zerfällt beim Erhitzen für sich auf 140 bis 160°, oder in kochendem Eisessig sehr schnell und leicht in Kohlensäure und das bei 114° schmelzende m-Methylbenzimidazol. — Oxydirt man 3 g α-Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure in $^1/_2$ Liter Wasser mit 400 ccm 4 proc. Permanganatlösung bei 100°, so entsteht *α, m-Benzimidazoldicarbonsäure*,

NH
C—COOH,
COOH N

welche jedoch in reinem (von der Monocarbonsäure freiem) Zustande darzustellen, den Verfassern nicht gelang. Weifse, voluminöse Krystallflocken, unlöslich in meisten organischen Solventien, schwer löslich in Wasser. Schmelzp. 320°. Charakteristisch für Dicarbonsäure sind in Wasser schwer lösliches, weifses *Chlorhydrat* und blaugrünes *Kupfersalz*, welches selbst in kochender Essigsäure unlöslich ist. In heifsem Wasser leicht lösliches *Chloroplatinat*, $[C_7H_4N_2(COOH)_2HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in röthlichgelben Nadeln. — *α', β'-Imidazoldicarbonsäure*,

$$\begin{array}{c} \quad NH \\ COOH-C\diagup\quad\diagdown CH, \\ COOH-C\text{——}N \end{array}$$

entsteht in einer Ausbeute von 1 Proc. bei der Oxydation des Benzimidazols, $C_7H_6N_2$, mit Permanganat. Sie erwies sich mit der von Maquenne[1]) aus Dioxyweinsäure, Formaldehyd und Ammoniak dargestellten Säure, Glyoxalindicarbonsäure, identisch und spaltete wie jene beim Erhitzen Kohlensäure unter Bildung von Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. — In der Absicht, ein leichter oxydirbares Amidobenzimidazol zur Darstellung der Glyoxalindicarbonsäure zu verwenden, wurde Benzimidazol (5 g) mit 20 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,41) und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Das Nitrat der Nitrobase, fleischfarbige Nadeln, Schmelzp. 210 bis 215°, gab vorsichtig mit Ammoniak zersetzt das freie *Nitrobenzimidazol*, $NO_2 . C_6H_3<^{NH}_{N}>CH$, Nadeln, Schmelzp. 203°. Leicht löslich in Alkohol, äufserst schwer in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Es löst sich sowohl in sauren, wie auch in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die daraus durch Zinn und Salzsäure dargestellte Amidobase wurde nicht in reinem Zustande isolirt, sondern gelangte direct zur Oxydation, wobei jedoch Glyoxalindicarbonsäure in ebenso schlechter Ausbeute, wie aus Benzimidazol selbst entstand. *v. N.*

E. Bamberger und B. Berlé. Aufspaltung des Imidazolringes[2]). (Dritte Abhandlung.) — Bei den Versuchen der Einführung von Säureradicalen in das Molekül der Imidazole nach dem Verfahren von Schotten und Baumann wurde die sehr interessante Reaction der Aufspaltung des Imidazolringes im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NH}_{N}>CH + 2\,C_6H_5COCl + 2\,NaOH = C_6H_4<^{NH.COC_6H_5}_{NH.COC_6H_5} + H.COOH + 2\,NaCl$$

beobachtet. Zur Durchführung der Reaction löst man das Benzimidazol in verdünnter Natronlauge und fügt unter Eiskühlung so lange Benzoylchlorid hinzu, als noch die Abscheidung einer halbfesten, bald krystallinisch erstarrenden Masse erfolgt. Nach Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol erhält

[1]) Ann. chim. phys. [6] 24. 525. — [2]) Ann. Chem. 273, 342—363.

man Nadeln, Schmelzp. 301°, des schon bekannten o-Dibenzoylphenylendiamins. Dasselbe geht durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Benzoësäure und α-Phenylbenzimidazol, Schmelzp. 282°, über. Das Chloroplatinat dieser Base bildet gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche über Schwefelsäure oder bei 120° getrocknet 3 Mol. Wasser enthalten, $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, von welchen bei 150° nur zwei entweichen. Hübner's abweichende Angaben [1]) beziehen sich wahrscheinlich auf ein bei 150° getrocknetes Salz. — Analoge Spaltung des Imidazolringes wurde auch am α-Methylbenzimidazol beobachtet. Leicht erfolgt dieselbe am isomeren m-Methylbenzimidazol, welches dabei m-p-Dibenzoyltoluylendiamin, Schmelzp. 258 bis 259°, lieferte. Mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure zwei Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt, spaltet jener Körper Benzoësäure ab und gab als Hauptproduct α-Phenyl-m-Methylbenzimidazol, Schmelzp. 238 bis 239°, während die Verseifung zu m-p-Toluylendiamin nur spurenweise stattfindet. — Durch Behandlung des Nitrobenzimidazols, Schmelzp. 203°, mit Schotten'schem Gemisch entstand ein neuer Körper, das *Nitro-o-Dibenzoylphenylendiamin*, $C_{20}H_{15}O_2.NO_2$. Nadeln, Schmelzp. 235 bis 236°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzoësäureester, beträchtlich in Benzol, sehr schwer oder gar nicht in Aether, Wasser und Ligroin. Mit Alkalilaugen bildet es gelbrothe unbeständige Salze. — Das Glyoxalin lieferte bei der Spaltung als Hauptproduct ein *α-Dibenzoyldiamidoäthylen*, und in seinen alkoholischen Mutterlaugen fanden sich sehr geringe Mengen (kaum 0,005 Proc. vom angewandten Glyoxalin) eines stereoisomeren β-Körpers. Beide Substanzen stehen zu einander im Verhältnifs der Maleïn- und Fumarsäure:

$$\begin{array}{l} H-C-NH.COC_6H_5 \\ \quad \| \\ H-C-NH.COC_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{r} C_6H_5CO.NH-C-H \\ \| \quad \\ H-C-NH.COC_6H_5 \end{array}$$

Der α-Körper bildet monokline Krystalle, an welchen K. Haushoffer $a:b:c = 0,5215:1:?$, $\beta = 83^0 41'$ beobachtete. Schmelzp. 202 bis 203°. In meisten organischen Solventien leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin und Aether, welche ebenso wie Wasser nichts aufnehmen. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, daraus durch Wasser unverändert fällbar. In eisessigsaurer Lösung erleidet der Körper bei Wasserbadtemperatur Umlagerung in das *β-Dibenzoyldiamidoäthylen*. Die Umwandlung ist

[1]) Ann. Chem. 208, 306.



nicht quantitativ, durch fortgesetztes Erwärmen und Abkühlen konnten aber bis 25 Proc. an *β*-Körper isolirt werden. Dieses Stereoisomere bildet seideglänzende, wollige Nadeln, die bei 280 bis 290° sich zersetzen. Es ist in concentrirter Salzsäure und in organischen Solventien schwerer löslich als die *α*-Modification. Das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, dann Nitrobenzol und Benzoësäureester. Aus phenolischer Lösung kann es im Gegensatz zum *α*-Körper durch Zusatz von Aether gefällt werden. Beide Körper erleiden weitergehende Zersetzung durch kochenden Eisessig, widerstehen in Chloroformlösung, der *α*-Körper giebt nach 30 Minuten in kochendem Phenol sehr geringe Mengen des *β*-Productes; beide Körper ertragen ohne Veränderung fünf Minuten langes Kochen mit alkoholischem Kali. Für beide Substanzen wurde von Beckmann das gleiche Molekulargewicht ermittelt und schliefslich stellten die Verfasser fest, dafs das dritte Kohlenstoffatom des Glyoxalins bei der Spaltung als Ameisensäure weggeht. — Um sich über den Vorgang der Spaltung der Imidazole zu instruiren, haben die Verfasser das Benzimidazol benzoylirt und das neue Acylderivat näher untersucht. 2 Thle. Benzimidazol wurden mit 3 Thln. Benzoylchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Product wurde mit kaltem Ligroin behandelt, in absolutem Alkohol gelöst und zur Alkalität mit Ammoniak versetzt. Es fällen Salmiak und geringe Mengen des Dibenzoylphenylendiamins nieder. Aus dem Filtrate wurde *β-Benzoylbenzimidazol*,

$NCOC_6H_5$

CH ,

N

als feiner Niederschlag ausgefällt, welcher nach Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren aus Ligroin in tafelförmigen Krystallen, Schmelzp. 91 bis 92°, sich ausscheidet. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in kaltem Ligroin sehr wenig, in Wasser fast unlöslich. Durch kochendes Wasser wird es zu benzoësaurem Benzimidazol verseift. Durch verdünnte Mineralsäuren erfolgt die Verseifung schon nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur. Aehnlich verhält sich das Benzoylderivat gegenüber 10 proc. Kalilauge, wobei jedoch noch ein nicht näher erforschter, bei 134 bis 135° schmelzender Körper entsteht. Auch durch Silbernitrat wird die Verseifung momentan verursacht, hier unter Abscheidung des schwer löslichen Silbersalzes des Benzimidazols. *v. N.*

E. Bamberger und B. Berlé. Producte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole [1]. (Vierte Abhandlung.) — Nach Beobachtungen von v. Miller und Spady und von Einhorn zeichnen sich die α-methylirten Chinolinbasen durch Condensationsfähigkeit mit Chloral aus. Dieser Reaction geht voraus die Bildung von Additionsproducten, was beim α-Picolin und Chloral schon von Einhorn beobachtet worden ist [2]. Die Verfasser finden nun, daſs nicht nur α-methylirte, sondern auch viele andere Chinolinderivate und mit ihnen analoge Imidazole dieselbe Additionsfähigkeit gegenüber Chloral zeigen. — 3 g p-Toluchinolin, mit 20 g Chloral versetzt, bilden unter starker Selbsterwärmung eine Krystallmasse, welche aus Ligroïn in Prismen, Schmelzp. 79°, anschieſst. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_9H_6(CH_3)N + CCl_3COH + H_2O$, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und Ligroin. Durch kochendes Wasser oder kohlensaures Kali erleidet er Spaltung in Componenten. de Gruyter's aus p-Toluchinolin, Chloral und Chlorzink dargestellte, bei 229° schmelzende Verbindung erwies sich als ein Chlorzinkadditionsproduct, $(C_{10}H_9N)_2 ZnCl_2$. — Analog dargestelltes Chinolinchloral bildet Prismen vom Schmelzp. 63 bis 65°, deren Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten den vorhergehenden gleichen. — Durch halbstündiges Erwärmen auf 100° in zugeschmolzenen Reagensröhren von je 2 g α, m-Dimethylbenzimidazol und 8 g Chloral und Krystallisation aus Benzol wurde der Körper $CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_3 + CCl_3COH +$ (2 oder $1^1/_2$ Mol.) Wasser, dargestellt. Nadeln, sintern bei 110° zusammen, dann verflüssigen und zersetzen sie sich allmählich. Löslichkeit wie bei den Chinolinadditionsproducten. Zerfall in Componenten wird durch Laugen, Sodalösung, kochendes Wasser, Mineralsäuren momentan bewirkt. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in gekühlter Chloroformlösung wurde das Bromhydrat des von Niementowski beschriebenen [3] Monobromdimethylbenzimidazols, Schmelzp. 214 bis 215°, dargestellt. Aus Imidazol und Chloral ein Condensationsproduct herzustellen, gelang den Verfassern nicht. — Aus Benzimidazol und Chloral dargestelltes Additionsproduct, $C_6H_4<^{NH}_{N}>CH + CCl_3COH + H_2O$, bildete körnige Krystallmassen, die bei 120° zusammensintern und bei 131° schmelzen. Sonst gleicht es seinem Homologen. Beim Versuche,

[1] Ann. Chem. 273, 364—373. — [2] Daselbst 265, 209. — [3] Ber. 25, 864.

das Rohproduct aus Benzol umzukrystallisiren, wurden rechtwinkelige Platten, Schmelzp. 75 bis 81°, erhalten — wahrscheinlich ein Benzoladditionsproduct. *v. N.*

E. Bamberger. Zur Constitution fünfgliedriger Ringsysteme [1]). (Fünfte Abhandlung.) — Der Verfasser vertheidigt seine Theorie der hexacentrischen Systeme [2]) gegen die Einwürfe von Ciamician [3]) und Hinsberg [4]). *v. N.*

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Verfahren zur Herstellung einer neuen Diamidobase und deren Benutzung zur Gewinnung von Farbstoffen [5]). Franz. Pat. Nr. 229 208 vom 7. April 1893. — p-Nitrobenzanilid wird in concentrirter Schwefelsäure mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt, wobei sich ein *Trinitrobenzanilid* bildet, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig und Essigäther löslich ist. Mit Eisen und Salzsäure reducirt, entsteht daraus ein *Triamidobenzanilid*, welches sich aus Wasser umkrystallisiren läfst. Dessen Salze sind in Wasser gut löslich. Erhitzt man es auf 250°, so bildet sich unter Wasseraustritt das *p-Diaminophenylbenzimidazol*, welches über 250° schmilzt, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol aber löslich ist. Diese Base läfst sich diazotiren und liefert dann mit Azofarbstoffcomponenten vereinigt sehr echte Azofarbstoffe. *Sd.*

Indoxazengruppe.

Victor Meyer. Ueber die Indoxazengruppe [nach Versuchen von O. List, J. Marcusson und W. A. Bone] [6]). — I. *Indoxazenbildung aus Nitrokörpern.* In gleicher Weise wie das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit gröfster Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird unter Bildung von Phenylindoxazen, entsteht auch aus dem o-Nitrobenzophenonoxim durch Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von salpetriger Säure mit gröfster Leichtigkeit Indoxazen:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C(C_6H_5):NOH\end{cases} + KOH = KNO_2 + H_2O + C_6H_4\begin{cases}O\\\quad\rangle N\\C.C_6H_5\end{cases}$$

[1]) Ann. Chem. 273, 373—379. — [2]) Ber. 24, 1758. — [3]) Daselbst, S. 2122. — [4]) Ber. 25, 502. — [5]) Monit. scientif. [4] 7. II, 316. — [6]) Ber. 26, 1250—1257.

Aus dem von Geygi[1]) dargestellten o-Nitrobenzophenon wurde das *Oxim* durch zweitägiges Erhitzen in der Bombe auf 125° mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol erhalten. Durch Lösen des Oxims in Natronlauge wurde dasselbe von unverändertem Keton getrennt. Es bildet weifse Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und spaltet sich mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 130° in Keton und Hydroxylamin. Beim Kochen des Oxims (1 Mol.) mit Natron (4 Mol.), im fünffachen Gewicht Wassers gelöst, scheidet sich ein rothes Oel ab, welches bald erstarrt und aus Alkohol schöne Krystalle von reinem *Phenylindoxazen* liefert. II. *Versuche, aus orthosubstituirten Benzoylameisensäuren Indoxazencarbonsäure zu erhalten.* Rüssanow[2]) hatte aus dem Oxim der o-Brombenzoylameisensäure durch Einwirkung von Alkali statt der erwarteten Indoxazencarbonsäure nur Salicylsäure erhalten. Es war zu vermuthen, dafs das im phenylirten Zustande so aufserordentlich beständige Indoxazen als solches nicht beständig sei, sondern sich in alkalischen Flüssigkeiten sogleich in das Nitril der Salicylsäure umlagere:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\ \\ CH\end{matrix}\rangle N = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

Diese Vermuthung wurde durch das Verhalten des *Oxims* der *o-Nitrobenzoylameisensäure* bestätigt. Dieses Oxim wurde dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen einer wässerigen Lösung der o-Nitrophenylglyoxylsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und Kali (6 Mol.). Das beim Ansäuern ausfallende Oel erstarrte schnell und liefs sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle waren schwach braun gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelt sich das Oxim glatt in *o-Nitrobenzonitril* vom Schmelzp. 109°:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C(NOH).COOH\end{matrix} = CO_2 + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CN\end{matrix}$$

Beim Kochen mit Alkali ging das Oxim glatt in *Salicylsäure*, beim Kochen mit Sodalösung in das *Salicylsäurenitril* über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C(NOH).COOH\end{matrix} = HNO_2 + CO_2 + C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\ \\ CH\end{matrix}\rangle N$$

(unbeständig, siehe oben).

Die Indoxazenreaction tritt überhaupt nur ein, wenn das orthosubstituirte Benzoyl mit einem negativen Radicale in Verbindung

[1]) JB. f. 1885, S. 1642. — [2]) Ber. 25, 3297.

steht. Um, wenn dies überhaupt möglich, zu einem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, wurde statt des o-Chlorbenzaldehyds selbst dessen Nitroderivat angewandt und dies in Oxim verwandelt. Die Darstellung des o-Chlorbenzaldehyds, seines Nitroderivates und dessen Oxims wurde nach den Angaben von Erdmann[1]) bewerkstelligt. Das Oxim des o-Chlornitrobenzaldehyds geht beim Kochen mit Alkali glatt in die *Nitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 222 bis 224° (statt 228°) über. Dieselbe wurde im freien Zustande und in Gestalt ihres Silbersalzes rein erhalten und gab mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction. Durch kochende Sodalösung konnte eine Verseifung nicht eintreten. Die hierbei erhaltene, aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz schmolz bei 190° und gab mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung. Es war dieser Körper indessen nicht das erwartete Nitroindoxazen:

$$C_6H_3(NO_2)\langle\overset{O}{\underset{CH}{\diamond}}\rangle N,$$

sondern das *Nitril* der *Nitrosalicylsäure:*

$$C_6H_3(NO_2)<^{CN}_{OH},$$

da es mit dem aus Salicylsäurenitril dargestellten Nitroderivat identisch war. Salicylsäurenitril wurde auf folgendem Wege erhalten: 5 g Salicylaldoxim wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Das beim Eingiefsen in Wasser sich abscheidende braune Oel wird in 10 proc. Kalilauge gelöst, mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers tritt bald Krystallisation ein. Das Rohproduct schmilzt bei 94°. Löst man dasselbe in rauchender Salpetersäure und giefst die Lösung sofort in Wasser, so scheidet sich das aus heifsem Wasser in schönen, gelben Tafeln krystallisirende, bei 175° schmelzende *Dinitrosalicylnitril* ab. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und besitzt die Constitution $C_6H_2(CN)(OH)(NO_2)(NO_2)$ [1:2:3:5], da es beim Verseifen die bei 171° schmelzende, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gebende *Dinitrosalicylsäure* liefert. Beim Lösen des Salicylnitrils in gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung auf 15° entsteht das *Mononitrosalicylnitril*, welches in allen Eigenschaften mit den oben beschriebenen gelben Nadeln übereinstimmt. Um zu den einfach alkylirten Derivaten des nach

[1]) Ann. Chem. 272, 151.

diesen Versuchen nicht existenzfähigen Nitroindoxazens zu gelangen, soll versucht werden, das Nitro-o-chloracetophenonoxim durch Kochen mit Sodalösung in o-Nitromethylindoxazen:

$$C_6H_3(NO_2)\langle\begin{matrix} CCH_3 \\ \rangle N, \\ O \end{matrix}$$

überzuführen. Es ist durch Versuche festgestellt worden, daſs die Indoxazenbildung, welche bei orthosubstituirten Benzophenonoximen so glatt eintritt, in der Meta- und Parareihe gänzlich ausbleibt. *Hr.*

Otto List. Zur Kenntniſs der Indoxazengruppe[1]). — In Analogie mit der Bildung eines Fünfringes durch Abspaltung salpetriger Säure aus dem Oxim des o-Nitrobenzophenons sollte versucht werden, die Reaction bei dem Oxim des o-Nitrodesoxybenzoins zur Ausführung zu bringen, um auf diese Weise einen Sechsring zu erhalten. Beim Nitriren von Desoxybenzoin mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung nach den Angaben von Pictet[2]) wurde ein Oel erhalten, welches schwierig und nur theilweise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus Alkohol und Eisessig wurden weiſse Krystalle vom Schmelzp. 73 bis 74° erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich löslich, krystallisirt aus Benzol und Ligroin in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in groſsen, durchsichtigen Prismen; seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge prachtvoll blau. Daſs der Körper wirklich *o-Nitrodesoxybenzoin* ist, ergiebt seine Ueberführung in α-Phenylindol durch Ammoniak und Zinkstaub, die nahezu quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht:

$$C_6H_4\begin{matrix} \cdot CH_2COC_6H_5 \\ \cdot NO_2 \end{matrix} + 6H_2 = C_6H_4\begin{matrix} CH_2 \\ -N \end{matrix}\!\!\gg C.C_6H_5 + 3H_2O.$$

o-Nitrodesoxybenzoinoxim, sowohl durch Kochen mit alkoholisch-alkalischem Hydroxylamin, als durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre auf 120° erhältlich, schmilzt bei 118°, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Nadeln und löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Eine Abspaltung salpetriger Säure aus dem Oxim war weder durch Behandeln mit reinem Natriumhydroxyd, noch auch mit Natriumäthylat in der Bombe zu erreichen. Beim Nitriren des Desoxybenzoins wurde gleichzeitig

[1]) Ber. 26, 2451—2457. — [2]) JB. f. 1886, S. 1126.

p-Nitrodesoxybenzoin erhalten. Das daraus dargestellte *Oxim* krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzp. 105° und löst sich in Alkali mit rother Farbe. Auch bei diesem Oxim gelang es nicht, die Nitrogruppe durch Behandlung mit Alkali abzuspalten. o-Nitrodesoxybenzoin wird in kochender Eisessiglösung durch Chromsäure glatt in *o-Nitrobenzil* übergeführt, welches aus Alkohol in gelben Nadeln mit schwach grünem Schimmer krystallisirt. Es schmilzt bei 98°, ist in Alkohol und Essigsäure schwer löslich, leicht in Aether und Benzol. Das *Monoxim* des *o-Nitrobenzils* erhält man, wenn man 1 Mol. Keton in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Krystallen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen, und ist in Alkali mit gelber Farbe löslich. Chemisch reines Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung wirkt auf das Monoxim erst beim Kochen, wobei Abspaltung von salpetriger Säure erfolgt, es wurde jedoch nicht das erwartete Benzoylindoxazen erhalten, sondern Salicylsäure und Benzoësäure, von denen die erstere offenbar durch Verseifung ihres zuerst gebildeten Nitrils entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{matrix} C.COC_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix} + HO.OC.C_6H_5$$

Diese Umwandlung des Indoxazenringes in Salicylnitril entspricht den Beobachtungen von Russanow, Bone und Marcusson. Auch Sodalösung wirkt erst beim Kochen auf das Monoxim unter Bildung derselben Producte. In dem Monoxim mufs demnach die Oximgruppe dem nitrirten Benzolkern benachbart sein und es kommt demselben folgende Formel zu: $C_6H_4(NO_2).C(NOH).CO.C_6H_5$. Das *Dioxim* des *o-Nitrobenzils* wird durch zweitägiges Erhitzen des Monoxims mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohre auf 120 bis 130° dargestellt. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz krystallisirt in grofsen, gelblichweifsen Prismen, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkali mit rother Farbe lösen. Auch das Dioxim wird beim Kochen mit Natriumhydroxyd unter Abspaltung von salpetriger Säure angegriffen. Statt des erwarteten Indoxazenderivates wurde auch hier im Reactionsproduct Salicylsäure und Benzoësäure nachgewiesen; von denen die erste durch Verseifung des zuerst gebildeten Salicylnitrils, die zweite aus Benzhydroxamsäure entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{matrix}C - C:C_6H_5 \\ \diagdown N \quad N \\ | \quad\quad O \\ O \quad\quad H\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CN \\ OH\end{matrix} + C_6H_5.C(NOH).OH.$$

Ein *zweites Monoxim* des *o-Nitrobenzils*, welches bei 265° unter Zersetzung schmilzt, wurde einmal bei der Darstellung des Monoxims in stark alkalischer Lösung erhalten. Es spaltet selbst bei mehrstündigem Kochen mit Natron keine salpetrige Säure ab und hat daher unzweifelhaft die Formel: $C_6H_4(NO_2).CO.C(NOH):C_6H_5$. Aus dem von Römer [1]) durch Nitriren von Anthrachinon mit Salpetersäure erhaltenen 1.4'-Dinitroanthrachinon wurde durch mehrtägiges Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol im Rohre auf 120 bis 130° ein *Monoxim* erhalten, welches aus Alkohol in schönen, langen, rosafarbigen Prismen krystallisirt, in Alkohol und Essigsäure mit rother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich ist und bei 253° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt. Aus diesem Monoxim:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}CO \\ C:NOH\end{matrix}C_6H_3(NO_2),$$

in welchem die Gruppe NOH einer Nitrogruppe benachbart sein mufs, ein Indoxazenderivat unter Abspaltung von salpetriger Säure zu erhalten, gelang nicht. *Hr.*

William A. Bone. Studien über die Indoxazenreaction [2]). — Die Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler haben gezeigt, dafs o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenonoxime durch Alkali zu Phenylindoxazen condensirt werden, dafs die Reaction bei dem einfacheren o-Halogen- oder o-Nitrobenzaldoxim versagt, während bei der Einwirkung von Alkali auf das Oxim der o-Brombenzoylameisensäure das einfachste Indoxazen:

$$C_6H_4<^{CH}_{O}>N,$$

zu entstehen scheint; es lagert sich jedoch sofort in das isomere Salicylsäurenitril, $C_6H_4(OH)CN$, um. Im Anschlufs hieran hat der Verfasser versucht, aus dem Nitro-o-chlorbenzaldoxim ein Nitroindoxazen zu bereiten. Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Oxim unter Salzsäureabspaltung 1,2,5-Nitrosalicylsäure, mit

[1]) JB. f. 1883, S. 1008. — [2]) Chem. Soc. J. 63, 1346—1355.

Soda dagegen einen Körper vom Schmelzp. 189°, der die Zusammensetzung eines Nitroindoxazens besafs. Da der Körper aber durch Verseifen mit Natronlauge leicht in die 1,2,5-Nitrosalicylsäure übergeht, ist anzunehmen, dafs ihm vielmehr die Formel eines Nitrosalicylsäurenitrils, $NO_2 . C_6H_3(OH)CN$, zukommt, das sich aus dem intermediär entstehenden Nitroindoxazen durch Umlagerung gebildet hat. Um dies zu beweisen, wurde das Nitrosalicylsäurenitril synthetisch dargestellt. Beim Nitriren des Salicylsäurenitrils mit rauchender Säure bei niederer Temperatur wurde ein Dinitrosalicylsäurenitril, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CN$, Schmelzp. 175°, erhalten, das beim Verseifen die entsprechende Säure vom Schmelzp. 171° liefert. Bei Einwirkung gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in Kältemischung wurde jedoch das Mononitronitril erhalten, welches alle Eigenschaften des aus Nitrochlorbenzaldoxim gewonnenen Körpers besafs. Das Acetylderivat dieses Nitrils schmilzt bei 50 bis 52°, mit Hydroxylamin entsteht Nitrosalicylamidoxim, Schmelzp. 215°; ebenso wurde das Amidoxim des Dinitronitrils dargestellt, welches bei 204° schmilzt. Aus dem Hydrazon des o-Chlornitrobenzaldehyds, Schmelzp. 182°, ein Isindazolderivat zu bereiten, mifslang. Auch die Versuche, aus o-Chloracetophenon mittelst des Oxims ein Methylindoxazen zu gewinnen, scheiterten an der Schwierigkeit, dieses Oxim zu erhalten. Das o-Chloracetophenon wurde durch Spaltung des o-Chlorbenzoylacetessigesters, $ClC_6H_4COCH(COCH_3)CO_2R$, erhalten; es bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges, bei 235 bis 240° unter leichter Zersetzung siedendes Oel. *Schr.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen[1]. D. R.-P. Nr. 65826 vom 6. März 1892. — Behandelt man das Oxim des o-Brombenzophenons mit alkoholischem Kali, so entsteht daraus das *Phenylindoxazen*, $C_6H_5 . C{=}N . O . C_6H_4$, welches aus Aether in grofsen, bei 83 bis 84° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, und das in Alkalien und Salzsäure unlöslich ist. Das Amidoderivat dieses Körpers läfst sich diazotiren und mit Phenolen u. s. w. zu Azofarbstoffen combiniren. *Sd.*

Francis R. Japp u. T. S. Murray. Synthesis of oxazoles from Benzoin and nitriles[2]. — Nitrile reagiren mit Benzoin in concentrirter Schwefelsäure unter Wasseraustritt und Bildung von Oxazolen, in denen das an Cyan gebundene Alkyl die Mesostellung einnimmt. So reagirt Acetonitril nach der Gleichung:

[1] Ber. 26, Ref. 210. — [2] Chem. News 67, 107—108.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + NC.CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C.O \\ \| \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} \!\!>\! C.CH_3 + H_2O.$$

Das *α-β-Diphenyl-μ-methyloxazol* schmilzt bei 28°. Aus Benzoin und Cyanwasserstoff entsteht *Diphenyloxazol*, $C_{15}H_{21}NO$, vom Schmelzp. 44°, aus Tropinnitril und Benzoin *α-β-Diphenyl-μ-äthyloxazol* vom Schmelzp. 32° und aus Benzoin und Benzonitril das bei 151° schmelzende *Triphenyloxazol*, $C_{21}H_{15}NO$. Letzteres ist mit Laurent's Benzilam und Zinin's Azobenzil identisch. Durch Erhitzen von α-β-Diphenyl-μ-Methyloxazol mit Ammoniak entsteht das entsprechende Imidazol, welches mit Japp und Wynne's Methyldiphenylglyoxalin identisch ist, in welchem der Ringsauerstoff durch die Imidogruppe ersetzt ist. *Bdl.*

Oxybiazole.

Martin Freund u. Hermann Haase. Ueber p-Nitrophenylmethyloxybiazolon und einige seiner Umsetzungsproducte[1]). — Das Phenylmethyloxybiazolon wurde durch Nitriren mit kalter rauchender Salpetersäure in das *β-Nitrophenylmethyloxybiazolon:*

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4N - N \\ | \quad \| \\ CO \quad C.CH_3, \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix}$$

übergeführt. Gelbliche Nadeln, Schmelzp. 124°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Salzsäure. Durch concentrirte alkoholische Kalilauge geht der Körper in der Wärme sofort, in der Kälte nach paarstündigem Stehen in einen blutroth gefärbten Krystallbrei über, welcher sich in Salzsäure mit Kohlensäureentwickelung löst und bald goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 205°, des *Acetyl-p-nitrophenylhydrazins*, $NO_2.C_6H_4.NH.NH.COCH_3$, abscheidet. Der Körper ist im Allgemeinen leicht löslich, besitzt sauren Charakter. 1 g dieser Verbindung, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 g concentrirter Salzsäure im Wasserbade digerirt, lieferte *p-Nitrophenylhydrazin*, Schmelzp. 157°, welches mit dem unterdessen von Purgotti[2]) dargestellten Präparate identisch war. — Durch Nitriren von 5 g Phenylmethyloxybiazolon, gelöst in 25 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 25 ccm kalter rauchender Salpetersäure, wurde das *Dinitrophenylmethyloxybiazolon*, Schmelzp.

---

[1]) Ber. 26, 1315—1321. — [2]) Ber. 25, Ref. 119.

127°, dargestellt. — Reducirt man die Mononitroverbindung mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so entsteht das *p-Amidophenylmethyloxybiazolon*. Durch Natriumacetat abgeschiedene freie Base krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 125°. Als Nebenproduct entsteht hier p-Phenylendiamin. *Chlorhydrat*, $C_9H_9N_3O_2 . HCl$, Blättchen, Schmelzp. 220°. *Platinsalz*, goldgelbe Prismen. *Sulfat*, Nadeln, Zersetzung bei 250°. *Nitrat*, derbe, prismatische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzp. 180°. *Oxalat*, zu Rosetten vereinigte Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{11}H_{11}N_3O_3$, Nadeln, Schmelzp. 194°. *Benzoylderivat*, $C_{16}H_{13}N_3O_3$, Täfelchen, Schmelzp. 207 bis 208°. *Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $CS[NH . C_6H_4(C_3H_3N_2O_2)]_2$, Blättchen, Schmelzp. 208°, in gewöhnlichen Solventien, aufser Eisessig, sehr schwer löslich. *Mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $NH_2 . CS . NH . C_6H_4 . (C_3H_3N_2O_2)$, entsteht bei längerem Kochen des Chlorhydrates der Base mit Rhodanammonium in wässeriger Lösung. Nadeln, Schmelzp. 203°. Bei Anwendung von Kaliumcyanat entsteht *Mono-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*, $NH_2 . CO . NH . C_6H_4 . (C_3H_3N_2O_2)$, Schmelzp. 193°. Mit Phosgen: *Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*, $CO[NH . C_6H_4 . C_3H_3N_2O_2]_2$, Schmelzp. 290°. Mit Phenylsenföl: *Sym. Monophenyl-mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $C_6H_5NH . CS . NH . C_6H_4 . C_3H_3N_2O_2$, Schmelzp. 170°. Durch Spaltung mit Barythydrat entsteht das *p-Amidoacetylphenylhydrazin*, Blättchen, Schmelzp. 146°. In Wasser sehr leicht löslich. *Acetylderivat*, $C_2H_3O . NH . C_6H_4 . NH . NH . CO . CH_3$, Nadeln, Schmelzp. 221°. Durch Behandlung der Natriumsulfitverbindung des diazotirten Amidobiazolons mit Zinkstaub und Essigsäure wurde das *p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat*, $HCl . NH_2 . NH . C_6H_4 . C_3H_3N_2O_2$, dargestellt. Blättchen, Schmelzp. 220°. *v. N.*

Martin Freund u. Eugen König. Ueber die Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins[1]. — Wie Phosgen und Thiophosgen[2] reagirt auch Isocyanphenylchlorid, $Cl_2C:NC_6H_5$, mit Säure- und Harnstoffderivaten des Phenylhydrazins unter Bildung von Oxybiazolin- bezw. Thiobiazolinderivaten. *n-Phenyl-phenylimido-oxybiazolin* wird durch Erhitzen von Formylphenylhydrazin in Chloroformsuspension mit Isocyanphenylchlorid in Form seines Chlorhydrates erhalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \cdot \\ NH{-}CHO \end{matrix} + Cl_2C:NC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-\!-\!-}C{=}NC_6H_5 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ N{=}CH{-}O \end{matrix}$$

[1]) Ber. 26, 2869—2874. — [2]) Ber. 25, 4178; 26, 2494.

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 99°, ihr Chlorhydrat schmilzt bei 185 bis 186°. Durch Kochen mit starker Salzsäure wird es zu Formylamidodiphenylharnstoff, $OCHNH.N(C_6H_5).CONHC_6H_5$, Schmelzp. 164°, aufgespalten, welcher auch entsteht, wenn man feuchtes Formylphenylhydrazin zur Condensation verwendet. *n-Phenylmethyl-phenylimido-oxybiazolin:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\text{———————}C{=}NC_6H_5 \\ \quad\;\; N{=}C(CH_3).O \end{array},$$

Schmelzp. 75°, wird aus Acetylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid gewonnen. Eine der oben beschriebenen analoge Spaltung mit Salzsäure gelang nicht; dagegen wird bei Anwendung feuchten Acetylphenylhydrazins zur Condensation auch hier Acetylamidodiphenylharnstoff, $CH_3CONH.N(C_6H_5)CONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 181°, gebildet. *n-Phenyl-phenyl-phenylimido-oxybiazolin:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\text{———————}C{=}NC_6H_5 \\ \quad\;\; N{=}C(C_6H_5)\text{—}O \end{array},$$

Schmelzp. 106°, aus Benzoylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid in Toluol, wird beim Kochen mit starker Salzsäure oder Sodalösung ebenfalls nicht zersetzt. *n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\text{———————}C{=}NC_6H_5 \\ \quad\;\; N{=}C(NHC_6H_5)\text{—}S \end{array},$$

Schmelzp. 154°, entsteht aus Diphenylsulfosemicarbazid und Isocyanphenylchlorid, bildet ein in der Hitze theilweise dissociirendes Chlorhydrat, dessen Lösung beim Versetzen mit Kaliumnitrit in gelbe, leicht zersetzliche Nädelchen eine Nitrosoverbindung liefert. *Benzolazo-n-phenyl-phenylimido-thiobiazolin*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\text{———————}C{=}NC_6H_5 \\ \quad\;\; N{=}C(N_2C_6H_5)\text{—}S \end{array},$$

Schmelzp. 180 bis 181°, krystallisirt aus Alkohol in ziegelrothen Nädelchen; es wird aus Diphenylsulfocarbazol, $C_6H_5NH.NH.CS.N_2C_6H_5$, und Isocyanphenylchlorid bereitet und giebt bei der Reduction mit Schwefelammon eine bei 150° schmelzende Hydrazoverbindung. *Schr.*

Eugen König. Ueber einige Oxy- und Thiobiazolonderivate [1]). — Zur Ergänzung einer früheren Mittheilung [2]) beschreibt Ver-

[1]) Ber. 26, 2876. — [2]) Ber. 24, 1178.

fasser *n-o-Tolylphenyl-oxybiazolon* und *-ψ-thiobiazolon*, Schmelzp. 120° und 96°:

$$\begin{matrix} C_7H_7N\text{———}N \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CO\text{—}O\text{—}CC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_7H_7N\text{———}N \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CS\text{—}O\text{—}CC_6H_5 \end{matrix};$$

n-o-Tolylamido-oxybiazolon und *-thiobiazolon*, Schmelzp. 131° und 279°:

$$\begin{matrix} C_7H_7N\text{———}N \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CO\text{—}O\text{—}CNH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_7H_7N\text{———}N \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CO\text{—}S\text{—}CNH_2 \end{matrix}.$$

Schr.

Thiazole.

A. Miolati[1]) berichtete über die Darstellung von Merkaptothiazolen. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Chloracetessigäther und Ammoniumsulfocarbamat in alkoholischer Lösung erhielt er den *Methylmerkaptothiazolcarbonsäure-Aethyläther*, $C_7H_9S_2O_2N$, in weifsen, bei 141° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Nädelchen. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilber- und Silbersalzen Niederschläge. Durch Verseifen des Esters mit verdünnter Kalilauge erhält man die freie *Methylmerkaptothiazolcarbonsäure*, $C_5H_4O_2S_2N$, welche ein krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether lösliches, unter Zersetzung bei 211 bis 212° schmelzendes Pulver darstellt. Durch Einwirkung von Chloraceton auf Ammoniumsulfocarbamat wurde *Methylmerkaptothiazol*, $C_4H_5S_2N$, gewonnen, welches bei 89 bis 90° schmilzt, sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in den organischen Lösungsmitteln löst. Das analog durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Ammoniumsulfocarbamat dargestellte *Phenylmerkaptothiazol*, $C_9H_7S_2N$, bildet gut ausgebildete, monokline, farblose, bei 168° schmelzende, in den organischen Lösungsmitteln lösliche Krystalle. Ein neben diesem in geringer Menge noch entstehender Körper schmolz bei 114° und erwies sich als nicht identisch mit dem Sulfocarbaminacetophenon. *Wt.*

G. Marchesini. Azione di alogenochetoni su thiouree e sul tiocarbammato ammonico[2]). — Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von unsymmetrischem Dibenzylthioharnstoff und Bromacetophenon wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_2S$ erhalten, welche sich mit Bromwasserstoff nicht verbindet. Nach

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 575. — [2]) Daselbst, S. 437—443.

Traumann[1]) wäre dieselbe als *α-Phenyl-μ-ς-dibenzylamidothiazol* aufzufassen. Symmetrischer Dibenzylthioharnstoff liefert mit Bromacetophenon *α-Phenyl-n-benzyl-μ-ς-benzylimidothiazolin.* Durch Einwirkung von thiocarbaminsaurem Ammon auf Chloraceton wurde nicht Carbaminthioaceton, sondern *α-Methyl-μ-ς-oxythiazol* erhalten. *Ld.*

Triazole.

Eugen Bamberger und Paul de Gruyter. Ueber die Constitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolderivate[2]). — Bladin hat für das Dicyanphenylhydrazin auf Grund der mittelst desselben ausgeführten Triazol- und Tetrazolsynthesen die Formel $NC.C(:NH)N(C_6H_5)NH_2$ aufgestellt. So erhält er aus dem Aethylderivat des Dicyanphenylhydrazins (1) Cyanphenylmethyltriazol (2), aus diesem durch Verseifung Phenylmethyltriazolcarbonsäure, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd Phenylmethyltriazol (3) liefert, Körper, für welche folgende Formeln gegeben wurden:

(1)	(2)	(3)
$NC.C{=}NCOCH_3$ $\cdot$ $C_6H_5N{-}NH_2$	$NC.C{=}N\diagdown$ $\cdot\quad\quad CCH_3$ $C_6H_5N{-}N{/\!\!/}$ (Bladin).	$HC{=}N\diagdown$ $\cdot\quad\quad CCH_3$ $C_6H_5N{-}N{/\!\!/}$

Nun ist aber von Andreocci aus Acetylurethan und Phenylhydrazin (1) in ziemlich eindeutiger Reaction ein Phenylmethyltriazolon (2) dargestellt worden, welches durch Destillation mit Phosphorsulfid ein Phenylmethyltriazol (3) liefert, das mit dem Bladin'schen Körper identisch sein sollte, thatsächlich aber isomer ist:

(1)	(2)	(3)
$ROOC{-}NH\diagdown$ $\cdot\quad\quad CCH_3$ $C_6H_5NH{-}N{/\!\!/}$	$OC{-}NH\diagdown$ $\cdot\quad\quad CCH_3$ $C_6H_5N{-}N{/\!\!/}$ (Andreocci).	$HC{=}N\diagdown$ $\cdot\quad\quad CCH_3$ $C_6H_5N{-}N{/\!\!/}$

Bamberger und Lorenzen[3]) haben durch Reduction von Formazylmethylketon einen Körper der Formel $CH_3COC(NH_2):NNHC_6H_5$ dargestellt, der Acetylamidrazon genannt wird. Der Name Amidrazon soll an die Aehnlichkeit der Atomgruppirung mit den Amidoximen erinnern:

Amidoxime: $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NOH}{\lessgtr NH_2}$, Amidrazone: $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NNHC_6H_5}{\lessgtr NH_2}$.

[1]) Ann. Chem. 249, 31. — [2]) Ber. 26, 2385—2397. — [3]) Ber. 25, 3541.

Das Acetylderivat des Acetylamidrazons (1) giebt leicht unter Wasserabspaltung ein Phenylmethylacetyltriazol (2); dieses wird durch Oxydation mit Permanganat in eine Phenylmethyltriazolcarbonsäure vom Schmelzp. 177 bis 177,5° verwandelt, welche identisch ist mit der von Bladin (s. o.) gewonnenen Säure und durch Verlust von CO_2 in das Bladin'sche Phenylmethyltriazol, Schmelzp. 191° (3), übergeht:

$$\overset{(1)}{\begin{matrix} CH_3CO-NH \\ C_6H_5NH-N \end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3} \qquad \overset{(2)}{\begin{matrix} CH_3C=N \\ \cdot \\ C_6H_5N-N \end{matrix}\!\!>\!C.COCH_3} \qquad \overset{(3)}{\begin{matrix} CH_3C=N \\ \cdot \\ C_6H_5N-N \end{matrix}\!\!>\!CH}$$

Die Formel des Bladin'schen Phenylmethyltriazols ist demnach abzuändern und die Isomerie mit dem Andreocci'schen Körper dahin erklärt, dafs der erstere ein 1,5-, der letztere ein 1,3-Phenylmethyltriazol ist. Um die Bildung des 1,5-Derivates nach der Bladin'schen Methode zu erklären, mufs man die Formel des sog. Dicyanphenylhydrazins abändern in $CN.C{<}^{NNHC_6H_5}_{NH_2}$; es ist nach der oben in Vorschlag gebrachten Nomenclatur als *Cyanamidrazon* zu bezeichnen. Ebenso wird auch das Cyanphenylhydrazin eine Abänderung seiner bisher angenommenen Formel

$$\begin{matrix} NH_2N(C_6H_5) \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C-C\!<\!\begin{matrix} N(C_6H_5)NH_2 \\ NH \end{matrix} \quad \text{in} \quad \begin{matrix} NH(C_6H_5)N \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-C\!<\!\begin{matrix} NNH(C_6H_5) \\ NH_2 \end{matrix}$$

erfahren müssen: es ist als *Diamidrazon* zu bezeichnen. In Uebereinstimmung damit stehen einige neue Bildungsweisen des Cyan- und Dicyanphenylhydrazins. Cyanamidrazon entsteht aus Flaveanwasserstoff, $CN.CS.NH_2$, mit Phenylhydrazin, aus Rubeanwasserstoff, $NH_2.CS.CSNH_2$, entsteht Diamidrazon; letzteres wird auch aus Cyanamidoxim, $NH_2C(NOH).C(NOH)NH_2$, beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gewonnen. Aus der neuen Formel des Dicyanphenylhydrazins folgt auch für die anderen von Bladin dargestellten Triazolabkömmlinge, sowie auch für die Tetrazole eine andere Constitution. *Schr.*

Eugen Bamberger und P. de Gruyter. Weiteres über Formazylmethylketon [1]). — Formazylmethylketon [2]) wird durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammon in Anilin und *Acetylamidrazon* zerlegt:

$$CH_3CO.C(:N_2HC_6H_5)N:NC_6H_5 \longrightarrow CH_3CO.C(:N_2HC_6H_5)NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Das Acetylamidrazon, Schmelzp. 183°, liefert mit Kaliumcyanat ein *Harnstoffderivat*, $CH_3CO.C(N_2HC_6H_5)NHCONH_2$, Schmelzp.

[1]) Ber. 26, 2783—2786. — [2]) Ber. 25, 3541.

183°; durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 105 bis 110° ein *Phenylhydrazon*, $CH_3C(:N_2HC_6H_5)C(:N_2HC_6H_5)NH_2$, Schmelzp. 224°, welches auch bei der Behandlung des Acetylamidrazons mit kochender verdünnter Schwefelsäure entsteht, indem ein Theil desselben intermediär in Phenylhydrazin und Brenztraubensäureamid gespalten wird. Dieses Phenylhydrazon des Acetylamidrazons giebt als Osazon beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder mit Eisessig auf 180° *Phenylamidomethylosotriazol*, farblose Nadeln, Schmelzp. 73°:

$$\begin{matrix} NH_2.C{=}N.NHC_6H_5 \\ \vdots \\ CH_3CO.C{=}N.NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH_2.C{=}N \\ \vdots \\ CH_3CO.C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5.$$

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Acetylamidrazon unter Zwischenbildung eines unbeständigen Acetylderivates *Phenylacetylmethyltriazol*, Schmelzp. 88 bis 89°:

$$\begin{matrix} CH_3CO.C{-}NH.COCH_3 \\ \vdots \\ N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CO.C{-\!\!-\!\!-}N \\ \vdots \\ N{-}N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3;$$

die Ketonnatur des letzteren wurde durch Darstellung einer Bisulfitverbindung, eines Oxims, Schmelzp. 211 bis 212°, und eines Phenylhydrazons, Schmelzp. 128°, bewiesen. *Schr.*

Eug. Bamberger und A. Witter. Ueber Formazylphenylketon[1]). — Bei Einwirkung von Diazobenzol auf Benzoylaceton in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht neben dem Claisen'schen Phenylazobenzoylaceton[2]) *Formazylphenylketon:*

$$\underset{\text{Phenylazobenzoylaceton}}{C_6H_5CO.C{<}^{COCH_3}_{N.NHC_6H_5}} \xrightarrow{C_6H_5N_2OH} \underset{\text{Formazylphenylketon.}}{C_6H_5CO.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}}$$

Glatter noch ist die Bildung des Formazylphenylketons bei Einwirkung von Diazobenzol auf die stark alkoholische Lösung von Benzoylessigsäure. Es bildet rubinrothe Nadeln vom Schmelzp. 141 bis 142°, löst sich in concentrirter Mineralsäure mit rothvioletter Farbe und bildet Salze auch mit Basen: Silbersalz, $C_6H_5CO.C(N_2C_6H_5):N_2AgC_6H_5$, chocoladebrauner Niederschlag. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink liefert das Formazylmethylketon ein Acetylderivat, durch Einwirkung concentrirter Mineralsäuren wird es in Anilin und Phentriazylphenylketon gespalten:

---

[1]) Ber. 26, 2786—2790. — [2]) Ber. 25, 3211.

$$\underset{C_6H_5CO.\overset{..}{C}=N.NHC_6H_5}{N=NC_6H_5} \longrightarrow \underset{C_6H_5CO\ .\ \overset{..}{C}=N}{N=N}\!\!>\!C_6H_4 + C_6H_5NH_2,$$

welches gelbe, bei 114° schmelzende Nadeln bildet und ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 185° liefert. Durch Reduction mit Schwefelammon wird Formazylphenylketon in Anilin und Benzoylamidrazon, $C_6H_5CO.C(:N_2HC_6H_5)NH_2$, gelbe Blättchen, Schmelzp. 152°, zerlegt; letzteres giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches leicht unter Wasserabspaltung in *Phenylmethylbenzoyltriazol*,

$$C_6H_5CO.C\!\!<\!\!\begin{array}{l}N=CCH_3\\ \quad\ \ \cdot\\ N-NC_6H_5\end{array},$$

übergeht; farblose, bei 55,5° schmelzende Nadeln. *Schr.*

Eug. Bamberger und F. Kuhlemann. Ueber das Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon [1]). — Wie das Phenylazoformazyl aus Körpern mit den Atomgruppen CH_3CO- oder $-COCH_2CO-$, so könnte durch erschöpfende Behandlung mit alkalischem Diazobenzol aus Verbindungen mit der Atomgruppirung $-COCH_2CH_2CO-$ *Diformazyl* gewonnen werden:

$$-CO.CH_2.CH_2.CO- + 4C_6H_5N_2OH \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5N:N\\ C_6H_5NH.N\end{array}\!\!>\!C.C\!<\!\!\begin{array}{l}N:NC_6H_5\\ N.NHC_6H_5\end{array}$$
$$(+ -COOH + -COOH).$$

Das Diformazyl wurde so aus Lävulinsäure, $CH_3COCH_2CH_2COOH$, Hydrochelidonsäure, $COOHCH_2CH_2COCH_2CH_2COOH$ (neben Bernsteinsäure), und aus Dioxyweinsäureosazon bezw. Tartrazin dargestellt. Es bildet grünlichbraune, diamantglänzende Blättchen, die bei 226° schmelzen, die Lösungen sind roth gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure indigblau. Diformazyl ist eine starke Base, deren Salze in Säuren schwer löslich sind; charakteristisch ist das Sulfat, $C_{26}H_{22}N_8.H_2SO_4$, das in dunkel orangerothen Nädelchen oder Blättchen krystallisirt. Durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammon wird Diformazyl zerlegt in Anilin und *Diamidrazon*:

$$\begin{array}{r}H_2N\\ C_6H_5NHN\end{array}\!\!>\!C.C\!<\!\!\begin{array}{l}NH_2\\ NNHC_6H_5\end{array},$$

welches schon früher aus Phenylhydrazin und Cyan, Rubeanwasserstoff oder Cyanamidoxim dargestellt wurde [2]) und für dessen Constitution diese Bildungsweise ein neuer Beweis ist. *Schr.*

O. Widman. Neue Triazol- und Triazinderivate [3]). — *1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol* bildet sich bei siebenstündigem Kochen von Phenylsemicarbazid mit stärkster Ameisensäure:

---

[1]) Ber. 26, 2978—2982. — [2]) Daselbst, S. 2385. — [3]) Daselbst, S. 2612—2617.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ \cdot \\ NH{-}CONH_2 \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.N{-}CH \\ \cdot \\ N{=}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!N \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5.N{-}CH \\ \cdot \\ NH{-}CO \end{matrix}\!\!>\!N.$$

Das Reactionsproduct scheidet sich beim Verdünnen der Flüssigkeit aus, es ist in den meisten Solventien schwer löslich, am besten in siedendem Eisessig, sublimirt und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Es giebt Salze sowohl mit Basen als mit Säuren und löst sich schon in kohlensauren Alkalien; die Hydroxylformel wird daher bevorzugt. Chlorhydrat, $C_8H_7N_3O.HCl + H_2O$, krystallisirt aus heifser Salzsäure. Silbersalz, $C_8H_6N_3.OAg + H_2O$, amorpher Niederschlag, zersetzt sich beim Erhitzen in Silber und Phenyloxytriazol. Das Phenyloxytriazol ist isomer mit dem Phenylpyrrodiazolon Andreocci's, welches 1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 4-triazol ist, und giebt wie dieses beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230 bis 260° 1-Phenyl-1, 2, 4-triazol, Schmelzp. 46 bis 47°, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Andreocci gewonnenen Phenyltriazol übereinstimmt. *Diphenylacitetrahydrotriazin* entsteht, wenn man α-Phenylglycinylphenylhydrazid [1]) mit der sechsfachen Menge krystallisirter Ameisensäure fünf Stunden kocht:

$$\begin{matrix} C_6H_5N{-}CO{-}CH_2{-}NHC_6H_5 \\ \cdot \\ NH_2 \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.N{-}CO{-}CH_2 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ N{=}CH{-}NC_6H_5 \end{matrix}.$$

Der beim Verdünnen der eingedampften Flüssigkeit entstehende Niederschlag gab beim Krystallisiren aus Alkohol seideglänzende Blätter vom Schmelzp. 173 bis 174°. Der Körper wird von starker Salzsäure, nicht aber von Alkalien aufgenommen und ist als Repräsentant einer neuen Classe von Triazinverbindungen anzusehen.

Schr.

O. Widman. Ueber die Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen [2]). — Die Nichtidentität der Phenylmethyltriazole, welche aus Dicyanphenylhydrazin einerseits und aus Acetylurethan andererseits gewonnen wurden, hat Bladin in seiner letzten Abhandlung dahin zu erklären versucht, dafs sich Acetylurethan und Phenylhydrazin nicht in der von Andreocci angenommenen Weise, sondern folgendermafsen condensiren:

$$\begin{matrix} NH.COOC_2H_5 \\ \cdot \\ CH_3CO \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ \cdot \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N{-}CO{-}NH \\ \cdot\cdot \\ CH_3C{-}NC_6H_5 \end{matrix}.$$

---

[1]) Ber. 26, 945. — [2]) Daselbst, S. 2617—2621.

Nachdem nun Verfasser aus Phenylsemicarbazid und Ameisensäure ein Phenyl-1, 3-triazolon (bezw. -oxytriazol) dargestellt [1]) und nachgewiesen hat, dafs dasselbe *isomer* ist mit jenem Phenyltriazolon, welches man aus dem Andreocci'schen Phenylmethyltriazolon durch Aboxydation der Methylgruppe erhält, ist dieser Einwand Bladin's hinfällig geworden und für das Andreocci'sche Phenylmethyltriazol nur noch die Formel I möglich:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} N{=}C{-}NC_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ CH_3C{=\!=}N \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} N{-}CH{=}N \\ \cdot\cdot \qquad\quad \cdot \\ CH_3C{-\!-}NC_6H_5 \end{array}$$

Dem Bladin'schen Phenylmethyltriazol kommt also die Formel II zu. Verfasser kommt demnach zu dem Schlufs: dafs die Bladin'schen Formeln für die von ihm untersuchten sowohl Triazol- als Tetrazolverbindungen abgeändert werden müssen, und dafs das Dicyanphenylhydrazin folgende Zusammensetzung besitzt:

$$C_6H_5NHN:C{<}^{CN}_{NH_2}\ ^{2)}.$$

Schr.

J. A. Bladin. Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen [3]). — Die in kurzen Berichten an die Deutsche chemische Gesellschaft veröffentlichten Resultate über diese Körper werden zusammengefafst und ausführlicher behandelt. Andreocci gegenüber hält Verfasser an seiner Auffassung der Constitution der Triazol- und Tetrazolkörper fest. Im Uebrigen wird auf die Originalabhandlung verwiesen. *Schr.*

Americo Andreocci. Ueber die Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der Triazolkörper von J. A. Bladin [4]). — Angesichts der Arbeiten von Bamberger und de Gruyter [5]) und von Widman [6]), welche zur Abänderung der von Bladin angenommenen Constitutionsformeln des Dicyanphenylhydrazins und der daraus gewonnenen Triazol- und Tetrazolkörper geführt haben, fafst Verfasser seine Untersuchungen und Ansichten über Triazolkörper zusammen, welche ihn schon früher zu den von den oben genannten Forschern erhaltenen Resultaten führten. Anstatt des Namens Triazol schlägt er für das System

$$\begin{array}{l} CH{=}N\diagdown \\ \cdot \qquad\quad\ \ {>}NH \\ N{=}CH\diagup \end{array}$$

den Namen *Pyrrodiazol* vor, 1. um daran zu erinnern, dafs diese Substanz ein Pyrrol ist, in dem zwei CH-Gruppen durch Stick-

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1730. — [2]) Dieser JB., S. 1726. — [3]) Ber. 26, Ref. 1015. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 302—310. — [5]) Dieser JB., S. 1726. — [6]) Dieser JB., S. 1730.

stoff ersetzt sind; 2. um die Parallele in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Pyrrazolen hervortreten zu lassen; 3. weil der Name Triazol zu allgemein ist, indem er auch einen vier- oder sechsgliedrigen Ring mit drei Stickstoffatomen bezeichnen könnte. *Schr.*

Johannes Thiele u. Karl Heidenreich. Triazolderivate aus Amidoguanidin [1]). — Wird Acetylamidoguanidin in Form seines Nitrates mit Sodalösung eingedampft, so entsteht quantitativ *Amidomethyltriazol*, welches aus Essigester in kleinen, bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirt:

```
   NH—NH\                        NH—N\
    |      \CO.CH3   —>          |     >C.CH3.
NH2.C===NH                    NH2.C===N/
Acetylamidoguanidin           Amidomethyltriazol
```

Es bildet sowohl mit Basen als mit Säuren Salze: *Silbersalz*, $C_3H_5N_4Ag$, voluminöser, unlöslicher Niederschlag. *Nitrat*, $C_3H_6N_4.NO_3H$, Schmelzp. 171°, aus Essigesterlösung mit concentrirter Salpetersäure gefällt. *Pikrat*, $C_3H_6N_4.C_6H_3N_3O_7$, Schmelzp. 225° unter Zersetzung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung bildet das Amidomethyltriazol *Azomethyltriazol*, $(CH_3)C_2HN_3.N:N.N_3C_2H(CH_3)$, welches, aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ein schwefelgelbes, unschmelzbares Pulver bildet, das in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist; das Silbersalz: ein orangerother, voluminöser Niederschlag; Kupfersalz: dunkelgrüner Niederschlag; Baryumsalz: gelbe Nadeln. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Azomethyltriazol zu *Hydrazomethyltriazolchlorhydrat*, $C_6H_{10}N_8.2HCl$, reducirt, das sehr leicht wieder zu der Azoverbindung oxydirt wird; in stark saurer Lösung ist es beständiger. *Schr.*

J. A. Bladin. Ueber die Oxydation des Azimidotoluols [2]). — Durch Oxydation des Azimidotoluols in warmer alkalischer Lösung mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung wird eine mittelst ihres unlöslichen Silbersalzes isolirbare zweibasische Säure erhalten, welche unter Zerstörung des Benzolkernes entstanden ist, als 1, 2, 3-Triazol-4, 5-dicarbonsäure bezeichnet wird und der Abkömmling eines neuen Triazols ist:

```
CH=C(CH3)—C———N             HOOC—C———N
.          ..  ..    —>           ..  ..
CH=CH————C\   /N             HOOC—C\   /N
           NH                        NH
```

[1]) Ber. 26, 2598—2603. — [2]) Daselbst, S. 545—546.

Diese Säure schmilzt bei 200° unter Gasentwickelung, bildet ein unlösliches voluminöses Silbersalz; schwer löslich sind in kaltem Wasser die sauren Natrium- und Kaliumsalze. *Schr.*

J. A. Bladin. Ueber die Oxydation des Azimidotoluols. II[1]). — Die Arbeit ist die Fortsetzung zu einer vorläufigen Mittheilung[2]). Neben der Triazoldicarbonsäure findet sich unter den Oxydationsproducten des Azimidotoluols: Azimidobenzoësäure, $COOHC_6H_3(N_3H)$, welche sich beim Concentriren der vom Manganschlamm abfiltrirten, mit Salpetersäure neutralisirten Oxydationsflüssigkeit abscheidet. Die Triazoldicarbonsäure hat auch schwach basische Eigenschaften, indem sie beim Krystallisiren aus concentrirter Salzsäure Chlorwasserstoff aufnimmt, der aber beim Erhitzen auf 120° wieder entweicht. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure im CO_2-Strome tritt theilweise Verkohlung ein und es destillirt ein farbloses Oel. Dieses ist ein neues Triazol, das bei 208 bis 209° (742 mm) siedet; Quecksilberverbindung, $C_2H_2N_3 . HgCl$, unlösliches Pulver. Benzoyltriazol, $C_2H_2N_3 . COC_6H_5$, aus Triazol, Benzoylchlorid und Natronlauge, schmilzt bei 111°, während das isomere Benzoylosotriazol[3]) schon bei 100° schmilzt. *Schr.*

Johannes Thiele und J. T. Marais. II. Tetrazolderivate aus Diazotetrazotsäure[4]). — Verfasser hat früher[5]) die Amidotetrazotsäure und deren Diazoverbindung beschrieben, welche die Eigenschaft besitzt, in wässeriger Lösung schon bei 0° zu explodiren. Bei starker Verdünnung explodiren die Lösungen nicht mehr; sie entwickeln beim Kochen Stickstoff, welchem Cyangas beigemengt ist, in Lösung bleibt eine geringe Menge einer stark sauren Substanz, wahrscheinlich Oxytetrazol, $C(OH)N_4H$. Verfasser nimmt für das freie Diazotetrazol eine innere Anhydrisirung wie bei den Diazophenolen oder den Diaziden der Sulfanilsäuren an, entsprechend der Formel:

```
┌──────────┐
C=N—N=N—N
·
N=N ──────
```

Quantitative Versuche zeigten, dafs 94,9 Proc. dieses Körpers in Stickstoff und Cyan zerfallen, der Rest dürfte das Oxytetrazol liefern:

$$\text{I.}\quad 2\,CN_6 = C_2N_2 + 5\,N_2, \qquad \text{II.}\quad CN_6 + H_2O = C(OH)N_4H + N_2.$$

Die Salze des Diazotetrazols sind viel beständiger. Das Natriumsalz bereitet man wegen seiner Leichtlöslichkeit in der Weise,

---

[1]) Ber. 26, 2736—2738. — [2]) Vgl. das vorsteh. Ref. — [3]) Ann. Chem. 262, 323. — [4]) Daselbst 273, 144—160. — [5]) Daselbst 270, 54.

dafs zu einer Lösung von Amidotetrazotsäure die berechnete Menge N_2O_3 in Chloroformlösung und darauf die berechnete Menge NaOH gegeben und die Flüssigkeit eingedampft wird. Es scheidet sich dann beim Erkalten eine gewisse Menge eines schwer löslichen Salzes aus; aus der Lösung wird das normale Salz, $C_4N_4Na.N_2ONa$, mit Alkohol gefällt. Dieses verpufft nur schwach beim Erhitzen und kuppelt ebenso wie die freie Diazoverbindung mit β-Naphtylamin zu Tetrazolazonaphtylamin. Aehnlich verhält sich das Baryumsalz, auch hier bildet sich neben dem normalen ein schwer lösliches Salz. Das schwer lösliche Natriumsalz wird aufser durch längeres Kochen auch durch Einleiten von Kohlensäure aus der heifsen Lösung des Diazotetrazolnatriums gewonnen. Es ist gelb gefärbt, kuppelt nicht, explodirt mit grofser Heftigkeit beim Erhitzen, die Analysen waren daher schwierig; das Salz hat die Zusammensetzung $C_2N_{10}ONa_2 + 5H_2O$ und ist vielleicht ein *Oxyazotetrazolnatrium*, $(CN_4Na)N:N(CN_4ONa)$. Das schwer lösliche Baryumsalz, $C_2N_{10}OBa + 4H_2O$, verhält sich analog. Durch Reduction einer verdünnten Lösung von Diazotetrazotsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man unter theilweiser Zersetzung *Tetrazylhydrazin*, welches als Benzaltetrazylhydrazin, $C_6H_5CH:NNH.CN_4H$, gefällt wird. Letzteres bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Nadeln, Schmelzp. 235°; Natriumsalz, $C_8H_7N_6Na + 3H_2O$, Calciumsalz, $(C_8H_7N_6)_2Ca + 6H_2O$. Durch Salzsäure wird das Benzaltetrazylhydrazin zerlegt in Benzaldehyd und Tetrazylhydrazinchlorhydrat. Aus der concentrirten Lösung des letzteren scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat das freie Tetrazylhydrazin, $CN_4H(NHNH_2)$, in kugeligen Krystallaggregaten ab, die bei 199° unter Zersetzung schmelzen; es ist die stickstoffreichste organische Substanz (84 Proc. N), die bisher erhalten wurde. Es ist sehr leicht oxydirbar, bildet Salze sowohl mit Basen als mit Säuren: Bichlorhydrat, $CN_6H_4.2HCl$, Schmelzp. 176°. Mit Acetessigester condensirt sich das Tetrazylhydrazin zu Tetrazylmethylpyrazolon, $(CN_4H)\overline{N.N:C(CH_3)CH_2.C}O$, Schmelzp. 215° unter Zersetzung. *Schr.*

Martin Freund und S. Wischewiansky. Ueber einige Derivate des Triazols[1]). — Auf symmetrische Thioharnstoffderivate des Hydrazins der Formel RNHCSNHNHCSNHR wirkt Phosgen nur in der Weise ein, dafs Schwefelwasserstoff abgespalten wird; in die entstehenden Basen läfst sich nur eine Nitroso- und eine

[1]) Ber. 26, 2877—2881.

Methylgruppe einführen, sie werden daher als Triazolabkömmlinge betrachtet:

$$\begin{matrix} NH-CS.NHR \\ \cdot \\ NH-CS.NHR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N{=}C(NHR) \\ \cdot \\ NH\text{——}CS \end{matrix}\!\!>NR \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} NH-C(NR) \\ \cdot \\ N\text{——}C(SH) \end{matrix}\!\!>NR.$$

Aus *Hydrazindicarbonthiamid*, $NH_2CSNHNHCSNH_2$, Schmelzp. 208°, durch Kochen von Hydrazinsulfat mit Rhodanammon gewonnen, und aus Hydrazindicarbonamid konnten mit Phosgen keine wohl definirbaren Condensationsproducte erhalten werden. *Hydrazindicarbonthioallylamid*, $C_3H_5NHCSNHNHCSNHC_3H_5$, welches man durch Kochen von Hydrazinlösung mit Senföl erhält, und das ebenso mittelst Phenylsenföl dargestellte *Hydrazindicarbonthiodiphenylamid*, $C_6H_5NHCSNHNHCSNHC_6H_5$, Schmelzp. 187°, gaben beim Erwärmen mit Phosgen in Toluollösung unter H_2S-Abspaltung die entsprechenden Triazolbasen. Die Diallylbase, $C_8H_{12}N_4S$, Schmelzp. 147°, liefert eine Mononitrosoverbindung, Schmelzp. 105°, und mit Jodmethyl das Jodhydrat einer monomethylirten Base $C_8H_{11}(CH_3)N_4S.HJ$, Schmelzp. 167°. Die Diphenylbase, $C_{14}H_{12}N_4S$, schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 139 bis 140°. *Schr.*

Indolgruppe.

C. U. Zanetti[1]) fand, dafs die *Umwandlung von Carbazol in Indol* in der Weise gelingt, dafs man Tetrahydrocarbazol mit Aetzkali schmilzt, wobei zwar nicht die erwartete Indoldicarbonsäure, sondern α-Indolcarbonsäure erhalten wird. Die Darstellung des *Tetrahydrocarbazols*, $C_{12}H_{13}N$, geschieht in der Weise, dafs Carbazol (20 g) in der Siedehitze mit Amylalkohol (500 g) und Natrium (35 g) reducirt wird. Nach Entfernung des Amylalkohols wird der erstarrende Rückstand in wenig Alkohol gelöst, und die concentrirte, heifse Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Auf diese Weise bleibt das als Nebenproduct entstehende Carbazolin in Lösung und das Tetrahydrocarbazol scheidet sich als röthlicher Niederschlag ab. Dieser wird zur Entfernung unveränderten Carbazols mit wässerigem Alkohol, worin dasselbe wenig löslich ist, wiederholt extrahirt und das beim Abkühlen der alkoholischen Lösung sich ausscheidende Tetrahydrocarbazol noch zur weiteren Reinigung mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Auf solche Weise wird es in kleinen, weifsen, bei 118 bis 119° schmelzenden Krystallen erhalten. Es hat ausgesprochene indolartige Eigen-

[1]) Ber. 26, 2006; Gazz. chim. ital. 23, II, 294.

schaften, entwickelt, während es in der Kälte fast geruchlos ist, beim Erwärmen deutlichen Fäcalgeruch und färbt sich an der Luft in kurzer Zeit gelbbraun. Beim Erhitzen mit Oxalsäure giebt es nicht mehr die blaue Carbazolfärbung, sondern es entsteht vielmehr eine fuchsinrothe Schmelze, wie sie auch die Indole zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali nach der von Ciamician und Zatti[1]) für die Oxydation des Methylketols gegebenen Vorschrift wird es in *α-Indolcarbonsäure* übergeführt, welche bekanntlich nach Ciamician und Zatti (l. c.) bei der Destillation ihres Kalksalzes über Aetzkalk fast quantitativ in *Indol* übergeht. So ist mit der Darstellung der α-Indolcarbonsäure aus Carbazol die Verwandlung dieses letzteren in Indol zum ersten Mal bewerkstelligt, und die Verwandtschaft dieser beiden Körper wieder experimentell bestätigt. *Wt.*

A. Angeli. Reaction der Indole[2]). — Angeli fand, dafs Indol und die monosubstituirten Derivate desselben mit aliphatischen Radicalen beim Erhitzen mit etwas entwässerter Oxalsäure eine fuchsinrothe Färbung annehmen. α-Phenylindol giebt mit entwässerter Oxalsäure eine violettrothe Färbung. *Wt.*

Aug. Bischler und P. Fireman[3]) stellten im Anschlufs an die Untersuchung von Bischler und H. Brion[4]) einige *α-β-Diphenylindole* dar durch Kochen der aus Desylbromid und aromatischen Aminen erhaltenen Desylanilide mit aromatischen Aminen. Die als Zwischenproducte bei der Darstellung der α-β-Diphenylindole auftretenden Desylanilide wurden durch Einwirkung von 1 Mol. Desylbromid auf 2 Mol. Amin in alkoholischer Lösung erhalten; sie sind in reinem Zustande sehr beständig, bleiben beim Stehen an der Luft völlig unverändert, sind schwache Basen und geben mit Mineralsäuren Salze. Das *Desylanilid*, $C_6H_5COCH(NHC_6H_5)C_6H_5$, durch Zersetzen von Desylbromid (5 g) in alkoholischer Lösung (15 ccm) mit Anilin (3,4 g) dargestellt, bildet gelbgefärbte, zu Büscheln vereinigte, bei 97 bis 98° schmelzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln. Das *salzsaure Salz*, $C_{20}H_{17}NO.HCl$, stellt eine schneeweifse, fein krystallinische, mit Wasser sich zersetzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht lösliche Masse dar. Die *Acetylverbindung*, $C_6H_5COCH[N(CH_3CO)C_6H_5]C_6H_5$, wird durch Erhitzen des Desylanilids mit Essigsäureanhydrid in weifsen, concentrisch gruppirten, bei 155°

[1]) JB. f. 1888, S. 2021 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 102—103. — [3]) Ber. 26, 1336. — [4]) Ber. 25, 2860; JB. f. 1892, S. 1454 ff.

schmelzenden, in heifsem Wasser wenig, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslichen Nadeln erhalten. Das analog dem Desylanilid aus Desylbromid und p-Toluidin gewonnene *Desyl-p-toluid*, $C_6H_5COCH(NHC_6H_4CH_3)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol sehr leicht, in Aether schwer, in Benzol leicht löslichen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Das *salzsaure Salz*, $C_{21}H_{19}NO.HCl$, stellt eine perlmutterweifse, krystallinische, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung leichter, in Aether und Benzol nicht lösliche Masse dar. Die *Acetylverbindung*, $C_6H_5COCH[N(CH_3CO)C_6H_4CH_3]C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol zum Theil in sehr charakteristischen, runden Scheiben, welche mittelst rinnenförmiger Einschnitte vom Centrum aus in vier radial gestreifte Quadranten getheilt sind, zum Theil in Nadeln. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt bei 150°. *Desyl-o-toluid* in reinem Zustande zu erhalten, gelang nicht. *Desyl-β-naphtalid*, $C_6H_5COCH(NHC_{10}H_7)C_6H_5$, wurde aus Desylbromid und β-Naphtalin in gelben, büschelförmig gruppirten, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol mäfsig leicht, in Aether wenig, in Benzol leicht löslichen, bei 131 bis 132° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das *salzsaure Salz*, $C_{24}H_{19}NO.HCl$, bildet weifse, unter einander zusammenhängende, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, in siedendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Durch Kochen mit Anilin, Toluidin etc. werden die hier beschriebenen Desylanilide und auch direct das Desylbromid in α-β-Diphenylindole umgewandelt. *α-β-Diphenylindol*, $C_{20}H_{15}N$, durch Erhitzen von Desylanilid (10 g) mit Anilin (40 g) und ebenso aus Desyl-p-toluid (9 g) und Anilin (30 g) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in zu grofsen Warzen vereinigten Nadeln, oder in kleinen Prismen, aus Ligroin in langen, verzweigten Fäden oder Prismen, ist von grauweifser Farbe, schmilzt bei 123 bis 124° und löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig, nur schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Ligroin. Alle Lösungen des Indols zeigen eine blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 220 bis 230° wird das Indol nicht gespalten. Eine Acetylverbindung scheint das α-β-Diphenylindol nicht zu bilden, dagegen erhält man das *Pikrat*, $C_{20}H_{15}N.C_6H_2(NO_3)_3OH$, in hellrothen, bei 154° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in

Ligroin fast nicht löslichen Nadeln. Das in analoger Weise aus Desylanilid (9 g) und p-Toluidin (40 g) und ebenso aus Desyl-p-toluid (8 g) und p-Toluidin (33 g) gewonnene *α-β-Diphenyl-p-toluindol*, $C_{20}H_{17}N$, bildet prächtig ausgebildete, büschelförmig verwachsene, bei 153° schmelzende, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig wenig lösliche Nadeln. In Alkohol und Ligroin ist es weniger leicht löslich als das α-β-Diphenylindol. Die Lösungen zeigen ebenfalls blaue Fluorescenz. Das Pikrat, $C_{20}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt chocoladenbraune, in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer lösliche Nadeln dar. *α-β-Diphenyl-o-toluindol*, $C_{21}H_{17}N$, entsteht aus Desylanilid und o-Toluidin und ebenso beim Kochen von Desylbromid mit o-Toluidin und wird aus Ligroin in warzenförmig angeordneten Nadeln, aus Alkohol in viereckigen Tafeln erhalten, welche bei 128° schmelzen, sich in Alkohol und Ligroin beträchtlich leichter lösen, als das α-β-Diphenylindol, und auch in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Das *Pikrat*, $C_{21}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in kaffeebraunen, bei 173° schmelzenden, in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln. *n-Methyl-α-β-diphenylindol*, $C_{21}H_{17}N$, durch anderthalbstündiges Kochen von Desylbromid (10 g) mit Methylanilin (50 g) dargestellt, bildet perlmutterweifse, concentrisch gruppirte, bei 139° schmelzende, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Ligroin, Aether und Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{21}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird in braunrothen, bei 158° schmelzenden, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol sich zersetzenden, in Benzol leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln gewonnen. Das durch Kochen von Desyl-β-naphtalid mit β-Naphtylamin dargestellte *α-β-Diphenyl-β-naphtoindol*, $C_{24}H_{17}N$, krystallisirt in warzenförmig angeordneten, bei 153 bis 158° schmelzenden, in Alkohol und Ligroin leicht, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslichen Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{24}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet fleischrothe, ohne zu schmelzen sich oberhalb 155° zersetzende, in Aether und heifsem Benzol leicht lösliche Nadeln. Schliefslich wiesen die Verfasser noch darauf hin, dafs das Desylanilid mit den aromatischen Orthodiaminen ganz anders reagirt, wie mit den Monoaminen. So erhielten sie beim Zusammenschmelzen von Desylanilid (3 g) mit p-m-Toluylendiamin (12 g) das schon von Hinsberg[1]) beschriebene, bei 110 bis 111° schmelzende, in

[1]) JB. f. 1887, S. 1057 ff.

Wasser nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche *Diphenyltoluchinoxalin*, $C_{21}H_{16}N_2$. Beim Kochen von Desylanilid mit Phenylhydrazin entstand das bei 220 bis 221° schmelzende Dihydrazon des Benzils. *Wt.*

Francis R. Japp und T. S. Murray[1]) veröffentlichten eine vorläufige Mittheilung über α-β-Diphenylindole. Sie fanden, daſs beim Erhitzen von Benzoin mit Anilin im Ueberschuſs und etwas Chlorzink *α-β-Diphenylindol* gebildet wird, welches mit dem Diphenylindol von G. Fischer[2]) völlig identisch ist und haben sie unter Anwendung anderer primärer, aromatischer Amine auf diesem Wege noch *α-β-Diphenyl-o-toluindol*, *α-β-Diphenyl-p-toluindol*, *α-β-Diphenyl-α-naphtindol* und *α-β-Diphenyl-β-naphtindol* dargestellt. Sie wiesen nach, daſs die von Bischler und Fireman[3]) durch Einwirkung von Desylbromid auf aromatische Amine erhaltenen Verbindungen völlig identisch sind mit den von Voigt[4]) durch Erhitzen von Benzoin mit Anilin, p-Toluidin und β-Naphtylamin dargestellten Verbindungen. Sie fanden ferner, daſs ganz reines Desylanilid beim Kochen mit Anilin nicht, wie Bischler und Fireman (l. c.) angeben, in Diphenylindol übergeht, daſs vielmehr diese Umwandlung des Desylanilids in Diphenylindol nur bei Gegenwart von salzsaurem oder bromwasserstoffsaurem Anilin vor sich geht. Ebenso verwandelt sich auch Benzoin beim Erhitzen mit (3 Mol.) salzsaurem Anilin und (1 Mol.) Anilin in Diphenylindol, und wurden alle oben erwähnten Diphenylindole auch auf diesem Wege unter Anwendung des betreffenden Amins und seines Hydrochlorats dargestellt. Nur bei dem α-β-Diphenyl-β-naphtindol ist diese Methode nicht zu empfehlen, da sich hier leicht β-Dinaphtylamin bildet, dagegen leistet die oben erwähnte Chlorzinkmethode hier sehr gute Dienste. Die nach dieser Methode erhaltenen Indole stimmen mit denen nach der Chlorzinkmethode dargestellten in ihren Eigenschaften völlig überein. Nur wurde der Schmelzpunkt des α-β-Diphenyl-o-toluindols in beiden Fällen zu 135 bis 136° gefunden, während Bischler und Fireman (l. c.) ihn zu 128° angeben. Das von Bischler und Fireman (l. c.) nicht dargestellte *α-β-Diphenyl-α-naphtindol* krystallisirt aus Ligroin in feinen, farblosen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Alle diese Diphenylindole krystallisiren aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton, welches in den meisten Fällen ziemlich locker gebunden ist; nur das α-β-Diphenyl-α-naphtindol liefert eine fast

[1]) Ber. **26**, 2638. — [2]) JB. f. 1886, S. 1136 ff. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1736 ff.; Ber. **26**, 1336. — [4]) JB. f. 1885, S. 867; f. 1886, S. 1653 ff.



ganz luftbeständige Acetonverbindung und giebt auch mit je 1 Mol. Aethylmethylketon und Diäthylketon Verbindungen. *Wt.*

E. Täuber [1]) hat seine Untersuchung [2]) über das Di-o-diamidodiphenyl fortgesetzt und gefunden, dafs, wenn man Di-o-diamidodiphenyl in bekannter Weise diazotirt und die erhaltene Tetrazolösung sodann mit Kaliumsulfidlösung (durch Vermischen eines Volums 30 proc. Kalilauge mit dem gleichen Volum mit Schwefelwasserstoff gesättigter Kalilauge von der gleichen Concentration hergestellt) im Ueberschufs unter Eiskühlung behandelt, sich unter Gasentwickelung, nicht, wie erwartet wurde, Diphenylensulfid, sondern *Carbazol* bildet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei diesem Reactionsverlauf intermediär das Hydrazin des Di-o-diamidodiphenyls auftritt, denn einerseits wird das p-Tetrazodiphenyl (aus Benzidin) bei der gleichen Behandlung mit Kaliumsulfid zu dem entsprechenden Hydrazin reducirt, andererseits liefert das o-Tetrazodiphenyl bei der Behandlung mit Zinnchlorür etwa gleiche Mengen Carbazol und o-Dihydrazin. Bezüglich des schon früher [3]) beschriebenen Condensationsproductes, $C_{26}H_{18}N_2$, des Di-o-diamidodiphenyls mit Benzil, bemerkte Täuber, dafs der in ihr enthaltene achtgliedrige Ring keine erhebliche Beständigkeit gegen Säuren aufweist, indem dasselbe beim zehnstündigen Kochen mit 20 proc. Salzsäure eine theilweise, beim mehrstündigen Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° eine vollständige Spaltung in seine Componenten erleidet. Das aus dem Condensationsproducte erhaltene, ebenfalls schon (l. c.) beschriebene Reductionsproduct, $C_{26}H_{22}N_2$, lieferte eine *Dinitrosoverbindung* von der Formel $C_{26}H_{20}N_4O_2$ und eine aus Essigsäure in farblosen, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 280° krystallisirende *Diacetylverbindung*, $C_{30}H_{26}N_2O_2$. Bei der Condensation von o-o-Diamidoditolyl mit Benzil entstehen ebenfalls zwei Verbindungen, nämlich eine gelbe, bei 235° schmelzende, *indifferente Verbindung* von der Formel $C_{28}H_{22}N_2$ und eine farblose, bei 163° schmelzende, *basische Verbindung* von der Formel $C_{28}H_{26}N_2$. Beide Verbindungen gleichen vollkommen, sowohl bezüglich der Darstellungsweise, als auch in ihren Eigenschaften, den beiden aus dem Di-o-diamidodiphenyl und Benzil erhaltenen Verbindungen. *Wt.*

---

[1]) Ber. 26, 1703. — [2]) JB. f. 1891, S. 916 ff.; f. 1892, S. 1491 ff.; Täuber, Ber. 24, 197 ff.; Täuber und E. Halberstadt, Ber. 25, 2745. — [3]) JB. f. 1892, S. 1191 ff.; Täuber, Ber. 25, 3287 ff.

